

**AGRÉGATION DE NANOPARTICULES D'OXYDES MÉTALLIQUES DANS
DIVERS MILIEUX LIQUIDES**

Par

Bruno Racine

**Mémoire présenté au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)**

**FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

Sherbrooke, Québec, Canada, mai 2012



Library and Archives
Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-88786-8

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-88786-8

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

Le 5 juillet 2012

*le jury a accepté le mémoire de Monsieur Bruno Racine
dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Carmel Jolicoeur
Directeur de recherche
Département de chimie

Professeur Patrick Ayotte
Évaluateur interne
Département de chimie

Professeur Yue Zhao
Président rapporteur
Département de chimie

SOMMAIRE

Des nanoparticules (NP) d'oxyde métallique sont déjà utilisées dans des formulations de revêtements (peinture, vernis, laques, etc.) à base de solvants ou de résines époxy. Ces particules, bien dispersées, permettent d'obtenir des performances mécaniques et optiques supérieures comparées à celles obtenues avec des formulations sans NP. Ces performances ne sont malheureusement pas toujours observées pour les formulations à bases aqueuses. En effet, ce type de formulation affiche généralement des problèmes de stabilités (sédimentation, aggrégation, etc.). Ces problèmes sont peu prévisibles et difficiles à évaluer de façon quantitative, particulièrement pour des teneurs faibles en NP (e.g. 1-3% m/m). Ce comportement inhérent aux NP dispersées en milieux liquides, et l'absence de méthodes simples pour observer ce comportement sont un frein majeur à leur utilisation dans des formulations de revêtements à bases aqueuses.

Cette étude se concentre donc sur la compréhension des phénomènes de stabilisation et d'aggrégation des NP en milieux aqueux. La première étape de cette étude consiste à développer une méthode simple et largement disponible à peu de frais pour faire l'observation de l'état d'aggrégation des NP en suspension dans l'eau et divers milieux aqueux. Dans une deuxième étape, utilisant la méthode d'évaluation de la stabilité développée précédemment, l'influence de divers paramètres physico-chimiques (pH et force ionique) ayant un impact sur la stabilité des suspensions en fonction du temps a été étudiée. Finalement, une évaluation du potentiel d'une dizaine de dispersants chimiques pour améliorer la stabilité des suspensions de NP dans l'eau a été effectuée.

Les particules utilisées dans cette étude sont des NP d'alumine (Al_2O_3) et d'oxyde de zinc (ZnO) obtenues commercialement sous forme de poudres sèches. Ces particules ont préalablement été caractérisées par microscopie électronique en transmission, par diffraction des rayons X, par

BET ainsi que par ATG. Les résultats obtenus concordent avec les fiches techniques du fabricant.

L'influence des milieux de dispersions (solvants organiques vs eau) sans recours à des moyens de dispersions mécaniques autres que la simple agitation a été évaluée par suivi de la vitesse de sédimentation sur des dispersions d' Al_2O_3 à 1,0% (m/m). Le choix des solvants organiques a été effectué pour couvrir une plage de propriétés moléculaires (moment dipolaire, polarisabilité) et macroscopiques (constante diélectrique, tension de surface, énergie de cohésion). Parmi les divers solvants étudiés, les solvants protiques ainsi que l'eau se sont montrés les plus efficaces pour disperser les NP.

Les NP utilisées, sous forme de poudre, sont déjà dans un état aggloméré. Une fois en suspension dans l'eau, on devine la présence d'agrégats par observation de sédimentation. Afin de briser ces agrégats, deux types de traitements mécaniques ont été évalués : traitement aux ultrasons (sonification) et agitation sous très fort taux de cisaillement (homogénéisation). La sonification s'est avérée plus efficace que l'homogénéisation.

Le milieu aqueux de référence choisi pour l'étude de la dispersion est une solution aqueuse de NaCl à 10 mM et la concentration en NP a été fixée à 1,0% (m/m). L'influence des paramètres de pH et de force ionique (conductivité) a été évaluée par des mesures de la vitesse de sédimentation, par l'observation de l'état d'agrégation (absorption dans l'UV-Vis) ainsi que par la détermination du potentiel zêta. Ces paramètres ont une grande importance sur la stabilité de ces colloïdes puisqu'ils ont un impact direct sur les interactions électrostatiques entre les particules. Une diminution de ces forces de répulsion est favorable au phénomène d'agrégation. Une zone d'instabilité entre pH 8 et 10 a été déterminée, le point isoélectrique mesuré pour les NP d' Al_2O_3 et de ZnO étant de 8,9 et 9,2 respectivement. Une conductivité supérieure à 2,5 mS/cm provoque également une déstabilisation des suspensions de NP. Malheureusement, le pH des formulations des résines aqueuses (peintures et vernis) dans lesquelles les NP doivent être

incorporées se situe entre 8 et 9. La conductivité de ces résines est toutefois inférieure à 2,5 mS/cm.

Enfin, une évaluation de différents dispersants chimiques pour stabiliser les suspensions de 1,0% (m/m) en NP dans la solution aqueuse standard (NaCl 10 mM) a été faite. L'augmentation des interactions de répulsions (électrostatiques et/ou stériques) entre les particules par l'adsorption de dispersants est une voie simple et intéressante pour minimiser l'agrégation rapide des NP. L'efficacité de ces dispersants a été évaluée par observation de la stabilité (agrégation en fonction du temps) par absorption UV et par la vitesse de sédimentation, ainsi que par la mesure du potentiel zêta. Des polyacrylates de faibles masses moléculaires ainsi que des phosphates ont démontré une amélioration de la dispersion des NP après plus de 28 jours. Pour certains dispersants commerciaux, cette amélioration s'est maintenue pendant plus de 70 jours.

REMERCIEMENTS

Je tiens premièrement à remercier mon directeur de recherche, le professeur Carmel Jolicoeur, pour m'avoir proposé ce projet de recherche ainsi que pour son appui au cours de ces travaux.

Je tiens ensuite à remercier les gens qui ont travaillé sur ce projet avec moi et qui m'ont été d'une aide précieuse, soit Thi Cong To, Nathalie Otis, Camille Hérault, François Porzio, Thomas Goudreault, Florine Grelier et Jérémie Larochelle. Je souhaite également remercier mes compagnons au laboratoire, soit Jeff Sharman, Éric Benoit et Jean-Sébastien Binette pour leur soutien au cours des dernières années.

Je tiens à remercier le FQRNT pour son apport financier à ce projet. Je remercie également les gens de FPInnovations-Forintek et de l'Université Laval avec qui nous avons collaboré pour ce projet, plus particulièrement le professeur Bernard Riedl, Caroline Sow, Mirela Vlad Cristea, Vincent Blanchard, Pierre Blanchet et Véronique Landry, de même que Les Produits Chimiques Handy pour nous avoir fourni plusieurs dispersants. Pour conclure, je tiens à remercier parents et amis de m'avoir appuyé et encouragé durant ces années d'études à Sherbrooke.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1. REVUE DE LA LITTÉRATURE	5
1.1. Revêtement pour le bois	5
1.1.1. Milieu de dispersion	6
1.1.2. Liant	6
1.1.3. Agent de charge	7
1.1.4. Nanoparticules	7
1.1.5. Dispersants	7
1.1.6. Autres composantes	8
1.2. Interactions dans les systèmes colloïdaux	8
1.2.1. Théorie DLVO	9
1.2.2. Énergie attractive	10
1.2.3. Énergie répulsive	11
1.3. Stabilisation par l'ajout de dispersants	13
CHAPITRE 2. PARTIE EXPÉRIMENTALE	15
2.1. Matériaux	15
2.1.1. Solvants	15
2.1.2. Nanoparticules	15
2.1.2.1. Microscopie électronique en transmission	17
2.1.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	17
2.1.2.3. Surface spécifique (BET)	20
2.1.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)	20
2.1.2.5. Conclusion - caractérisation des NP	20
2.1.3. Dispersants	22
2.2. Préparation des suspensions de NP	22
2.3. Traitement des suspensions de NP	24
2.3.1. Dispersion par homogénéisation	24

2.3.2.	Dispersion par sonification	25
2.4.	Méthodes d'analyses	28
2.4.1.	Potentiel zêta	28
2.4.2.	Observation de la sédimentation en fonction du temps	28
2.4.3.	Spectrométrie UV-Visible.....	30
2.4.4.	Diffusion dynamique de la lumière.....	33
CHAPITRE 3. RÉSULTATS		35
3.1.	Stabilité des dispersions de NP dans divers milieux organiques	35
3.2.	Influence du pH.....	37
3.2.1.	Sédimentation.....	37
3.2.2.	Indice de stabilité « C ».....	38
3.2.3.	Taille des agrégats.....	40
3.2.4.	Potentiel zêta	41
3.2.5.	Conclusion	41
3.3.	Influence des espèces ioniques en solution	43
3.3.1.	Conductivité / Concentration	44
3.3.2.	Nature des ions.....	46
3.3.3.	Conclusion	47
3.4.	Effet des dispersants.....	47
3.4.1.	Nature des dispersants.....	47
3.4.2.	Concentration en dispersant.....	49
3.4.3.	Dispersant de référence ou modèle – PAA 2100	49
3.4.4.	Dispersants testés	55
3.4.4.1.	Dispersion de ZnO (pH non contrôlé).....	55
3.4.4.2.	Dispersion d'Al ₂ O ₃ (pH non contrôlé).....	57
3.4.4.3.	Dispersion d'Al ₂ O ₃ (pH contrôlé à 8,0 ± 0,3).....	57
ANNEXE		67

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Composantes d'une formulation de revêtement.	5
Tableau 2. Exemple de liant pour la formulation de revêtements pour le bois	6
Tableau 3. Effet du rayon (r) sur la vitesse (V) de sédimentation et du mouvement brownien pour une particule ayant une densité de 2g/cm^3 dans l'eau (14).....	9
Tableau 4. Longueur de Debye de solutions aqueuses de NaCl (14)	13
Tableau 5. Solvants utilisés et leur provenance	16
Tableau 6. Caractérisation de l'Aeroxide AluC et données du fabricant	16
Tableau 7. Caractérisation de l'AdNano ZnO et données du fabricant.....	16
Tableau 8. Dispersants moléculaires évalués.....	22
Tableau 9. Dispersants polymériques évalués	23
Tableau 10. Indice C et diamètre hydrodynamique moyen d'une suspension de Al_2O_3 1,0% dans NaCl 10mM selon la méthode de dispersion	27
Tableau 11. Légende cote de sédimentation	29
Tableau 12. Légende explicative de l'indice C (pour Al_2O_3).....	31
Tableau 13. Stabilité de suspensions d'alumine dans différents solvants organiques	36
Tableau 14. Résumé des résultats du PAA sur Al_2O_3 1,0% dans NaCl 10mM.....	54
Tableau 15. Efficacité de dispersants sur dispersions de ZnO à 1,0% m/m	56
Tableau 16. Efficacité de dispersants sur dispersions d'alumine 1,0% m/m.....	58
Tableau 17. Efficacité de dispersants sur une suspension 1,0% m/m d'alumine (5% dispersant/alumine).....	59
Tableau 18. Lexique des dispersants utilisés	67

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Agrégation de nanoparticules d'alumine ($d=13$ nm) dans une dispersion aqueuse de polyuréthane par MET (9).	3
Figure 2. Sommation des énergies attractives et répulsives selon la distance entre deux particules.	10
Figure 3. Schéma des paramètres utilisés pour le calcul de l'énergie attractive de Van der Waals entre deux particules sphériques identiques (12).	11
Figure 4. Modèle de la double couche électrique et du potentiel zêta (ζ) (adapté de Malvern)...	14
Figure 5. Schématisation des effets stérique et électrostatique contribuant à la stabilisation des dispersions de NP (18).	14
Figure 6. Nanoparticules observées par MET. a et b : Al_2O_3 100 000x et 500 000x. c et d : ZnO 100 000x et 500 000x.	18
Figure 7. Spectrogramme de diffraction des rayons X, Al_2O_3 .	19
Figure 8. Spectrogramme de diffraction des rayons X, ZnO.	19
Figure 9. Thermogramme de l' Al_2O_3 .	21
Figure 10. Thermogramme de ZnO.	21
Figure 11. Influence du temps d'homogénéisation sur la qualité de dispersion d' Al_2O_3 à 1,0 % (m/m) dans NaCl 10mM, 40% de la vitesse maximale; la signification de l'indice «C» est décrite à la section 2.4.3.	25
Figure 12. Influence du temps de sonification sur la qualité de la dispersion d'alumine 1,0 % (m/m) dans NaCl 10mM, puissance 40 %.	26
Figure 13. Influence de la puissance de sonification sur la qualité de la dispersion d'alumine 1,0 % (m/m) dans NaCl 10mM, sonifié 2 min.	27
Figure 14. Détermination de la cote de sédimentation.	29
Figure 15. Exemples de cotes de sédimentation.	29
Figure 16. Exemple absorption UV-Vis, Al_2O_3 1,0 % (m/m) dans l'eau, $C = 2,96$.	31
Figure 17. Exemple d'absorption UV-Vis, ZnO 0,1 % (m/m) dans l'eau, bande d'absorption du ZnO à 380 nm, $C = 2,75$.	32

Figure 18. Exemple graphique log absorption vs log λ , Al_2O_3 1,0 % (m/m) dans l'eau, $C = 2,96$	32
Figure 19. Principe schématisé de la DLS (22).	34
Figure 20. Dispersion d'alumine à pH 5.7, 9.3 et 10.8 après a) 5 minutes b) 24 heures.	39
Figure 21. Absorbance UV-Vis d' Al_2O_3 à 3 différents pH, 1,0% (m/m) dans 10mM NaCl, 2 minutes après sonication.	39
Figure 22. Indice UV-Vis et diamètre moyen (par DLS) d' Al_2O_3 en fonction du pH (homogénéisation 15min, intensité 40 %), mesuré sur BI-200SM.	42
Figure 23. Potentiel zêta et diamètre moyen selon le pH de Al_2O_3 1,0% (m/m) dans NaCl 10 mM, mesuré sur Zêtasizer Nano ZS.	42
Figure 24. Influence du pH sur le potentiel zêta pour Al_2O_3 et ZnO (1,0% (m/m), 10mM NaCl	43
Figure 25. Al_2O_3 1,0 % m/m en présence de NaCl entre 0 et 500 mM, observation après 1j.	44
Figure 26. Effet du NaCl dissout sur le pH d'une dispersion de NP d' Al_2O_3 1,0 % m/m dans l'eau	45
Figure 27. Effet de l'ajout de NaCl sur la conductivité d'une suspension d' Al_2O_3 dans l'eau	45
Figure 28. Influence du pH sur le potentiel zêta pour 6 suspensions de NP d' Al_2O_3 1,0 % (m/m) contenant différents électrolytes à 1 M.	46
Figure 29. Effet de différents dispersants typiques sur le potentiel zêta, Alumine 1,0 % (m/m). PAA 2100 (anionique), PDAC (cationique), Disperbyk 190 (non-ionique).	48
Figure 30. Structure du polyacrylate de sodium	50
Figure 31. Titrage alumine 1,0% (m/m) dans NaCl 10 mM par PAA 2100, effet sur le pH et le potentiel zêta.	50
Figure 32. Effet sur la conductivité de PAA 2100 sur Al_2O_3 1,0% (m/m) dans NaCl 10 mM.	51
Figure 33. Effet sur le potentiel zêta et le pH de l'ajout de a) 26TI187, b) PAA 2100 et c) NaOH sur Al_2O_3 1,0 % (m/m) dans NaCl 10 mM	52
Figure 34. Suivi de sédimentation de l'alumine avec PAA après A) 1jour et B) 7jours	53
Figure 35. Absorption UV-Vis des échantillons de la figure 35A.	53
Figure 36. Indice C de dispersions d' Al_2O_3 1,0% (m/m) sur 12 semaines avec 4 PAA de différentes masses moléculaires.	60

Figure 37. Indice C de dispersions d'Al ₂ O ₃ 1,0% (m/m) sur 12 semaines avec dispersants du tableau 14 (1 de 4).....	61
Figure 38. Indice C de dispersions d'Al ₂ O ₃ 1,0% (m/m) sur 12 semaines avec dispersants du tableau 14 (2 de 4).....	61
Figure 39. Indice C de dispersions d'Al ₂ O ₃ 1,0% (m/m) sur 12 semaines avec dispersants du tableau 14 (3 de 4).....	62
Figure 40. Indice C de dispersions d'Al ₂ O ₃ 1,0% (m/m) sur 12 semaines avec dispersants du tableau 14 (4 de 4).....	62

INTRODUCTION

I.1 Préambule

Omniprésents tout autour de nous, les produits de revêtement sont d'une importance capitale dans plusieurs sphères de l'industrie (10,4G\$ aux États-Unis en 2004 (1)). Pour ne nommer que quelques domaines, des revêtements sont utilisés dans la construction, dans les transports (automobiles, avions, bateaux), dans le domaine de l'énergie (oléoducs, éoliennes, centrales nucléaires) et dans le domaine des communications (imprimerie, panneaux publicitaires).

Très grand consommateur de laques, de vernis et de peinture, l'industrie du bois accorde une importance capitale aux produits de revêtements, le marché des revêtements pour le bois devant atteindre 2,7G\$ aux États-Unis en 2013 (2). Que ce soit dans la fabrication de meubles de tout genre, de cabinets de cuisine ou de lattes de planchers, pour un usage intérieur ou extérieur, l'application de revêtement a pour but d'améliorer ou de modifier les propriétés de surface du bois. Parmi les propriétés les plus souvent invoquées, on retrouve (3-7) :

- la dureté (résistance à l'abrasion et aux égratignures)
- la résistance au rayonnement ultraviolet
- la résistance chimique
- l'esthétisme (la brillance, la transparence et l'opacité)

Historiquement, les produits utilisés dans l'industrie étaient formulés à base de solvants tels le xylène et le toluène. Depuis l'an 2010, le gouvernement du Canada (tout comme les États-Unis et plusieurs pays de l'Union européenne) a voté une loi visant à limiter les composés organiques volatils (COV) dans les revêtements architecturaux. Étant libérés par évaporation lors de l'étape de séchage, ces COV contribuent à la pollution atmosphérique, principalement dans les grands centres urbains, augmentant ainsi les risques de maladies cardiaques et respiratoires dans la population. Environnement Canada a estimé à 51 kilotonnes les émissions de COV dû aux revêtements architecturaux au pays pour l'année 2005. Pour l'instant, la concentration limite de

COV contenus dans les formulations de peinture, de teinture, de laque et de vernis varie de 100 à 800 g/L, selon l'utilisation (8). Ce changement a eu un impact important sur l'industrie, l'obligeant à développer des produits plus respectueux de l'environnement. Parmi les stratégies envisagées pour se conformer aux nouvelles règles, la formulation de revêtements à base d'eau est l'une des stratégies les plus prometteuses et, couramment, la plus exploitée. Les revêtements à base aqueuse affichent des performances globalement acceptables, mais leur résistance mécanique et leur durabilité sont souvent inférieures à celles de formulations correspondantes à base de solvants organiques.

Depuis quelques années, nous avons été témoins d'une nouvelle tendance chez les producteurs de revêtements. Pour obtenir des revêtements plus performants afin d'améliorer l'apparence et la durabilité des ouvrages en bois, plusieurs compagnies commencent à utiliser des nanoparticules (NP) dans leurs formulations aqueuses. Ces NP ont des propriétés différentes de particules de dimensions micrométriques. En effet, de par leur taille allant de 1 à 100 nm, elles ont une surface spécifique très élevée. De plus, pour des NP de diamètre inférieur à 10 fois la longueur d'onde de la lumière, elles apparaissent invisibles à l'œil, n'influençant donc pas les propriétés optiques du revêtement.

Parmi les NP envisagées, on retrouve l'alumine (Al_2O_3), ayant un fort potentiel d'amélioration des propriétés dû à sa très grande dureté (7), ainsi que l'oxyde de zinc (ZnO), ayant un fort potentiel comme bloqueur de rayonnement ultraviolet dû à sa bande d'absorption à 380 nm (6). Quoique très prometteuses, les performances obtenues avec l'ajout de NP dans des formulations aqueuses sont souvent mitigées. En effet, plusieurs personnes ont observé une instabilité importante des dispersions de NP conduisant à une agrégation (Figure 1) et à une sédimentation rapide, ayant pour conséquence une détérioration de la qualité des revêtements (9,10).

La cause de l'instabilité peut parfois être difficile à identifier puisque certaines formulations de revêtement ont plus d'une dizaine de composantes. Résoudre le problème de stabilité sans une bonne compréhension de la cause repose alors sur le principe d'essai-erreur et devient rapidement contre-productif. De plus, avec des NP, il est difficile de prévoir la stabilité à long terme en se basant sur l'observation de la dispersion immédiatement après la production. Le seul

indice souvent disponible reste l'observation à court ou moyen terme d'une séparation de phase (ségrégation, apparition d'un dépôt) dans le mélange. Cette observation peut parfois amener les industriels à augmenter la viscosité de la formulation pour ralentir la sédimentation, ce qui réduit peu l'aggrégation, mais entraîne d'autres problèmes au moment de l'application.

Dans le cadre de la présente étude, nous avons étudié le comportement de dispersions de NP d' Al_2O_3 et de ZnO dans un milieu de dispersion modèle : l'eau. La compréhension des paramètres influençant la stabilité des NP dans l'eau, sans la contribution d'additifs ou autres espèces chimiques, devrait nous donner des pistes de solution afin de résoudre le problème d'instabilité dans une formulation plus complexe.

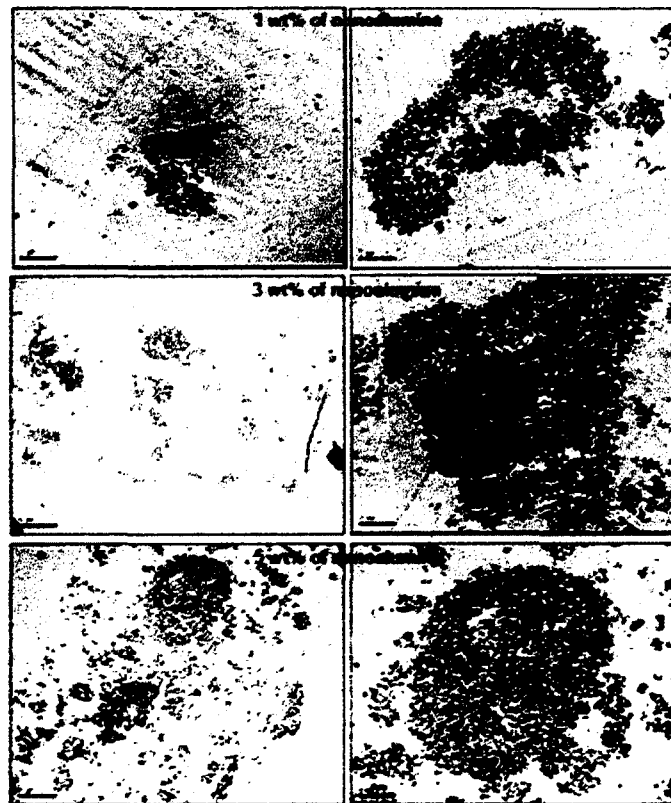


Figure 1. Agrégation de nanoparticules d'alumine ($d=13$ nm) dans une dispersion aqueuse de polyuréthane par MET (9).

I.2. Objectifs et Méthodologies

L'objectif principal de ce projet de recherche consiste à comprendre et à limiter le phénomène d'agrégation des NP d' Al_2O_3 et de ZnO en milieu aqueux. Pour ce faire, le projet a été divisé en trois parties :

- Développement d'une méthode simple et rapide permettant d'observer l'état d'agrégation des NP en milieux aqueux;
- Identifier les paramètres physico-chimiques ayant un impact sur la stabilité des NP;
- Identifier des molécules ayant un potentiel intéressant pour bloquer ou ralentir le processus d'agrégation des NP.

Nous avons utilisé comme système modèle des dispersions d' Al_2O_3 et de ZnO à 1,0 % avec l'eau comme milieu de dispersion. Les poudres sélectionnées sont déjà utilisées par des industriels et sont facilement disponibles.

CHAPITRE 1. REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1. Revêtement pour le bois

Les formulations de peintures, de vernis et de laques peuvent être très différentes les unes des autres. Certaines peuvent être simples et ne contenir que quelques composantes, tandis que d'autres peuvent être très complexes et comporter plus d'une vingtaine de produits et d'additifs de tout genre. Toutefois, il est possible de généraliser une formulation de revêtement à base aqueuse grâce au Tableau 1(11).

Tableau 1. Composantes d'une formulation de revêtement.

Composantes	Rôles	Exemples
Solvant	Milieu de dispersion	Eau
Liant	Cohésion entre les composantes de la formulation	Dispersion de polyuréthane et de polymères acryliques
Agent de charges	Résistances mécaniques et chimiques, remplissage	Silice, alumine, carbonate de calcium, sulfate de baryum, argiles
Pigments	Couleur, résistances mécaniques, lustres	Oxyde de titane, oxyde de zinc, pigments organiques
Additifs rhéologiques	Ajuster la viscosité et la thixotropie	Polymères cellulosiques, polyacrylate de haute masse moléculaire
Dispersant	Maintenir stables les différentes composantes solides de la formulation	Polyacrylate, sels de phosphates
Autres additifs	Variés (bloqueur UV, biocide, initiateur de cure, etc.)	Variés

1.1.1. Milieu de dispersion

Dans le cas d'une formulation à base aqueuse, l'eau agit comme milieu de dispersion. Elle permet de dissoudre ou de mettre en suspension toutes les composantes d'un revêtement. Indispensable pour les étapes de la fabrication et de l'application, l'eau devra éventuellement être éliminée lors de l'étape du séchage. De par sa pression de vapeur plus faible que celle de la majorité des solvants usuels, l'eau est moins appréciée par les applicateurs puisqu'elle s'évapore plus lentement.

1.1.2. Liant

Les liants utilisés dans les formulations de revêtement à base aqueuse sont souvent des dispersions (ou émulsions) de polymères (latex) acryliques ou uréthanes. Aussi appelés résines, ils assurent la formation d'un film continu qui fixe et retient les différentes composantes du revêtement (jouant le rôle de colle). Disponibles commercialement, ces latex peuvent être de composition et de concentration variable en polymère, contiennent un ou plusieurs surfactants (tensioactifs) et peuvent contenir également d'autres additifs, tel qu'indiqué au tableau 1. Plusieurs producteurs de produits chimiques (Dow, BASF, Bayer, etc.) offrent différents choix de latex aux industriels du revêtement (Tableau 2). Pour plusieurs dispersions de polyuréthane, le pH varie de 7 à 9. Ces données seront importantes plus tard lorsque nous parlerons de la stabilité des dispersions de NP (section 1.2).

Tableau 2. Exemple de liant pour la formulation de revêtements pour le bois

Nom commercial	Fabricant	pH
Bayhydrol UA 2773 XP	Bayer	8.5 (10% dans eau)
Joncryn U4190	BASF	8.5
Syntegra YS 3000	Dow	6.5 – 8.0

1.1.3. Agent de charge

Les agents de charges («fillers») utilisés dans les revêtements sont la plupart du temps des particules inorganiques de taille micrométrique ayant une influence sur les propriétés rhéologiques de la formulation, ainsi que sur les propriétés mécaniques et sur la résistance chimique du revêtement une fois durci. Parmi ces solides, on retrouve la silice, l'alumine, le carbonate de calcium, le sulfate de baryum et certains types d'argiles (11). Étant la plupart du temps la composante la moins coûteuse dans une peinture, un fort dosage d'agent de charge permet de diminuer le coût du revêtement. Bien que leur pouvoir opacifiant est généralement plus faible que celui des pigments, les agents de charges peuvent avoir une influence sur les propriétés optiques du revêtement, ces particules étant de dimension supérieure aux longueurs d'onde de la lumière visible. Cette considération influence évidemment le choix des agents de charge à utiliser dans un revêtement particulier.

1.1.4. Nanoparticules

Les NP utilisées dans les formulations de revêtements sont habituellement des oxydes métalliques (Al_2O_3 , ZnO , SiO_2 , TiO_2), des métaux ainsi que certains types argiles. Leurs diamètres sont inférieurs à 100 nm, et généralement inférieurs à 50 nm pour paraître invisible à l'œil. Leur utilisation à faible dosage (1 à 5% de la formulation totale) permet d'améliorer certaines propriétés de résistances mécaniques et de résistance au rayonnement UV tout en ayant un impact minime sur les propriétés optiques du revêtement. Ces avantages sont cependant conditionnels à une bonne dispersion des NP primaires, car sous forme d'agrégats, elles perdent les bénéfices inhérents aux dimensions nanométriques.

1.1.5. Dispersants

Comme leur nom l'indique, les dispersants ont pour fonction de maintenir une dispersion homogène des différentes particules solides, en suspension, en évitant la formation d'agrégat de

particules, conduisant éventuellement à la séparation des phases liquides et solides (sédimentation). Les dispersants remplissent leur rôle en s'adsorbant à la surface des particules, créant ainsi des forces répulsives additionnelles entre les particules. Certains dispersants agissent principalement par répulsion électrostatique tandis que d'autres empêchent les NP de s'approcher les unes des autres par répulsion stérique. Ces mécanismes de stabilisations seront vus un peu plus loin à la section 1.3.

1.1.6. Autres composantes

On peut retrouver dans les formulations de revêtements d'autres types de composantes afin d'obtenir des propriétés spécifiques; dé moussant, initiateur de cure, catalyseur, promoteur d'adhésion, additifs rhéologiques, etc. Ces composantes, dont la composition et la structure chimique exactes demeurent souvent secrètes peuvent avoir ultimement un impact sur la stabilité des dispersions de NP dans les formulations de résines aqueuses. Les industriels doivent donc être attentifs à l'impact possible sur les propriétés physico-chimiques de chacune des composantes qu'ils ajoutent à leur formulation.

1.2. Interactions dans les systèmes colloïdaux

Par définition, une dispersion colloïdale (ou simplement dispersion) est un mélange hétérogène d'une phase discontinue, dont au moins une des dimensions est inférieure à un micromètre, dans une phase continue. Étant de diamètre variant entre 1 et 100 nm, des NP uniformément dispersées dans un milieu de dispersion entrent dans cette définition et devraient donc se comporter selon les théories de la chimie colloïdale (12-14).

Dans le cas où il n'y aurait pas d'interactions entre elles, les NP devraient, en raison de leur taille, rester en suspension dans l'eau puisque la vélocité du mouvement brownien (mouvement aléatoire dans toutes les directions) est beaucoup plus grande que la vitesse de sédimentation sous l'effet de la gravité (14). Malgré les données présentées au Tableau 3, on observe tout de même de la sédimentation, indiquant qu'il y a augmentation de la taille des particules et donc

agrégation des particules primaires. De façon générale, les suspensions colloïdales ne sont jamais stables thermodynamiquement, même dans les cas où elles peuvent apparaître stables sur de très longues périodes (stabilité cinétique). Des interactions, NP-NP ou NP-solvant, interviennent dans l'instabilité des dispersions et nous devons en tenir compte afin d'éviter l'agrégation des NP.

Tableau 3. Effet du rayon (r) sur la vitesse (V) de sédimentation et du mouvement brownien pour une particule ayant une densité de 2g/cm^3 dans l'eau (14).

r (nm)	10	100	1000	10^4	10^5
$V_{\text{sédimentation}}$ (cm/s)	2×10^{-8}	2×10^{-6}	2×10^{-4}	2×10^{-2}	2
V_{brownien} (cm/s)	10^2	3	0,1	3×10^{-3}	1×10^{-4}

1.2.1. Théorie DLVO

La stabilité d'une suspension de particules est décrite par la théorie de Deryagin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) (12-14). De manière très simplifiée, cette théorie stipule que l'énergie totale (V_T) de chaque particule est une sommation des énergies attractives (V_A) et des énergies répulsives (V_R). Afin de maintenir une dispersion colloïdale dans un état stable, les énergies répulsives doivent l'emporter sur les énergies attractives. Les énergies attractives sont principalement dues aux forces de Van der Waals, tandis que les énergies répulsives sont dues à la double couche électrique (potentiel zêta).

$$V_T = V_A + V_R$$

Comme on peut voir sur la Figure 2, le minimum énergétique se trouve au contact entre les deux particules. Dans un tel cas, l'agrégation est irréversible. Afin de garder la dispersion stable (on devrait plutôt parler de métastabilité, car thermodynamiquement, les NP sont stables lorsqu'elles sont agrégées), une barrière énergétique répulsive doit être créée afin de maintenir les particules à distance et ainsi éviter leur aggrégation.

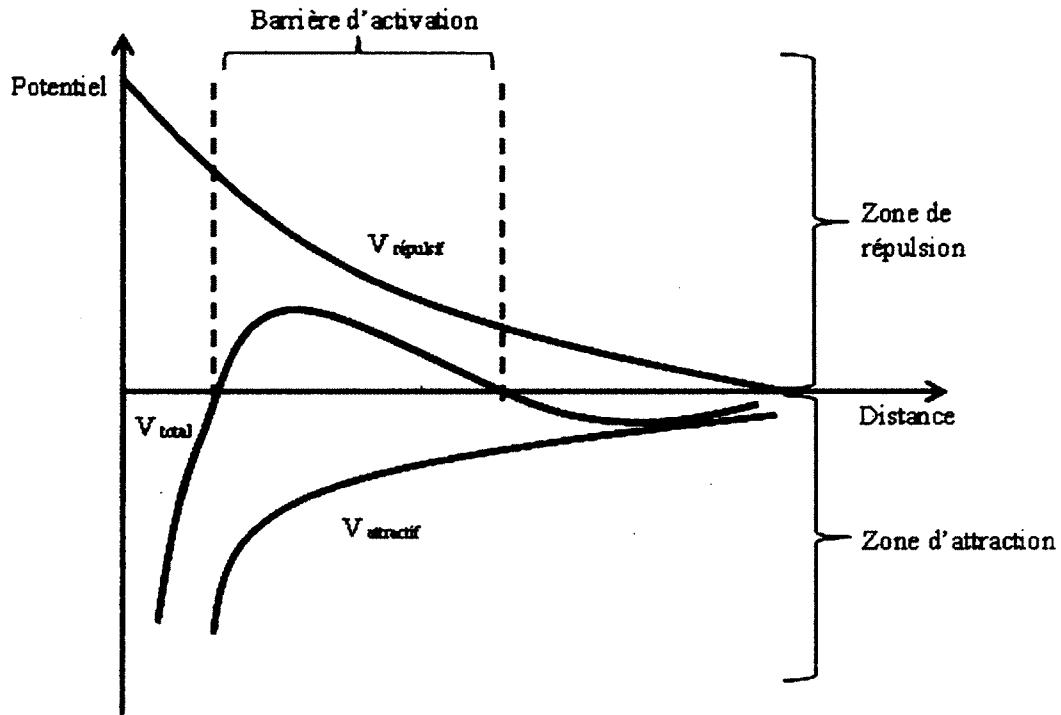


Figure 2. Sommation des énergies attractives et répulsives selon la distance entre deux particules.

1.2.2. Énergie attractive

Dans la théorie DLVO, l'énergie d'interaction attractive entre deux particules est due aux forces de London-van der Waals (12-14). De façon résumée, ces forces sont la résultante des fluctuations instantanées des dipôles des atomes et des molécules comprises dans chacune des particules. Pour des objets macroscopiques et de géométries connues, il est possible de prédire l'énergie d'interaction entre deux particules à partir de l'équation de Hamaker ci-dessous; dans cette dernière (pour des particules sphériques identiques), A_H est la constante d'Hamaker du système particule – solvant, a le rayon d'une particule et h la distance entre deux particules. A_H étant proportionnelle à l'indice de réfraction, les forces d'interactions attractives dans l'eau entre deux particules d' Al_2O_3 ($n = 1,76$) devraient être inférieures à celles agissant entre deux particules d'oxyde de zinc ($n = 2,013$) (15).

$$V_A \approx - \left[\frac{A_H a}{12 h} \right] \left[1 + \frac{3}{4} \left(\frac{a}{h} \right) \right]$$

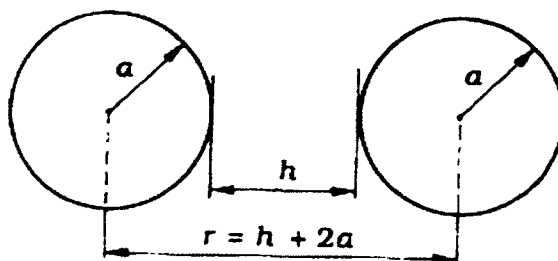


Figure 3. Schéma des paramètres utilisés pour le calcul de l'énergie attractive de Van der Waals entre deux particules sphériques identiques (12).

Une différence majeure entre les NP et les particules de dimensions micrométriques est leur surface spécifique respective. Par exemple, des particules sphériques d' Al_2O_3 ayant un diamètre de 10 nm auront une surface spécifique d'environ $150 \text{ m}^2/\text{g}$ tandis que pour des particules de $1 \mu\text{m}$, la surface spécifique n'est que de $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (14). On en déduit facilement que pour des NP, l'énergie associée aux interfaces est beaucoup plus importante que pour des particules micrométriques. Si l'énergie interfaciale est élevée (p.ex. liquide ne mouillant pas le solide) le système tendra à réduire l'interface solide - liquide afin de réduire cette énergie au minimum. Les NP se collent donc ensemble et s'agrègent de manière irréversible, devenant ainsi des agrégats de tailles assez importantes pour être sujettes à la force de la gravité et sédimenter. Dans un mélange donné, il est impossible d'influencer les forces de van der Waals entre particules, à moins de changer la taille ou la nature des NP. S'il n'y avait que des interactions de type van der Waals (courbe verte de la figure 2), il serait impossible de maintenir les NP en suspension dans l'eau.

1.2.3. Énergie répulsive

Dans la théorie DLVO, l'énergie répulsive est due aux interactions de double couche électrique (12-14). Lors de la mise en suspension de particules d'oxyde métallique dans l'eau, la surface de ces particules s'ionise. On retrouve donc sur les particules d' Al_2O_3 et de ZnO des groupements H^+ et OH^- (16). Pour contrer la charge positive ou négative, une atmosphère d'ions de charge

opposée se crée autour de la particule, d'où le nom de double couche. Lorsque les doubles couches de deux particules se rencontrent et se recouvrent, il y a élévation de l'énergie libre et du même coup, répulsion.

L'amplitude de la force de répulsion est proportionnelle au potentiel zêta, soit le potentiel mesurable au plan de cisaillement entre la double couche électrique et le milieu de dispersion (Figure 4). Il est possible de modifier le potentiel zêta des particules en changeant le pH de la dispersion colloïdale. Par exemple, Al_2O_3 , qui est amphotère, agit comme une base à pH inférieur à 9 en adsorbant à sa surface des ions H^+ . À pH supérieur, elle agit plutôt comme un acide en adsorbant des ions OH^- à sa surface. À pH autour de 9, on dit qu' Al_2O_3 est à son point isoélectrique, c'est-à-dire que les charges positives et négatives à la surface des particules sont en nombre équivalent. Le potentiel zêta à ce point est donc de zéro et il y a suppression de toute force répulsive de nature électrostatique entre les particules.

La force ionique de la dispersion colloïdale a également un impact sur l'épaisseur de la double couche électrique. En effet, la force ionique est inversement proportionnelle à la longueur de Debye ($1/\kappa$), distance à partir de la surface de la particule où la répulsion électrostatique est efficace (12-14). La force ionique aura donc une influence sur l'énergie répulsive et la stabilité de dispersion de NP. De façon générale, l'effet «écran» des ions sur le potentiel électrostatique des NP aura comme conséquence de réduire l'énergie répulsive entre particules lorsque la force ionique est augmentée.

Le pH et la force ionique sont des paramètres ayant un impact sur la stabilité des dispersions colloïdales et sur lesquels le praticien peut avoir un contrôle. Une bonne compréhension de ces paramètres et de leur impact sur la répulsion peut permettre de mieux comprendre l'agrégation ou la stabilité de NP dans l'eau. S'il n'est pas possible de contrôler le pH et la force ionique en raison de contraintes imposées (ex : par le liant), il est possible d'augmenter les forces de répulsion dans le système par l'ajout de dispersants.

Tableau 4. Longueur de Debye de solutions aqueuses de NaCl (14)

Solution	$1/\kappa$ (nm)
Eau	1000
10^{-5} M NaCl	100
10^{-3} M NaCl	10
10^{-1} M NaCl	1

1.3. Stabilisation par l'ajout de dispersants

Lorsque l'optimisation du pH et de la force ionique est impossible à effectuer, ou ne donne pas la stabilité recherchée, il existe d'autres moyens d'obtenir des dispersions colloïdales stables, comme l'utilisation d'un dispersant (17). Un dispersant est habituellement une molécule simple portant un ou plusieurs groupements chimiques fonctionnels, ou une macromolécule (polymère) capables de s'adsorber à la surface des NP.

Un dispersant peut agir selon deux mécanismes (Figure 5). S'il possède des groupes ioniques, il peut augmenter le potentiel électrostatique à la surface des particules et ainsi provoquer une répulsion électrostatique additionnelle. Le dispersant adsorbé en surface peut également agir comme une barrière physique et créer une répulsion de type stérique. Certains polymères peuvent agir selon les deux mécanismes, les rendant ainsi plus efficaces. Dépendant de la composition de sa formulation et des causes de l'instabilité, un praticien choisira un type de dispersant plutôt qu'un autre. Par exemple, il peut être plus adéquat d'utiliser de petites molécules fortement chargées pour des NP de diamètre inférieur à 20 nm afin d'éviter des effets de pontage inter-particules avec des polymères de masse molaire élevée.

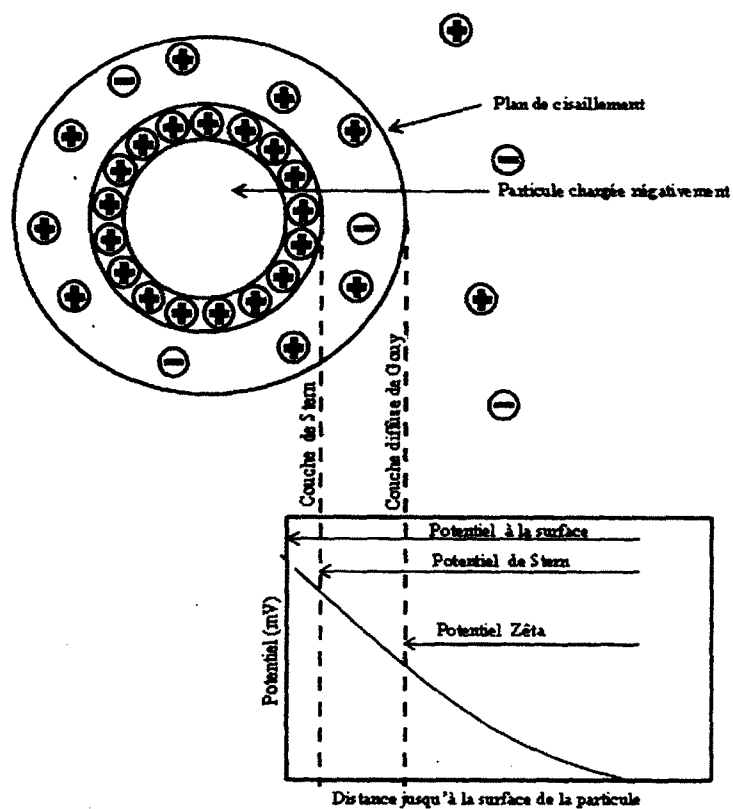


Figure 4. Modèle de la double couche électrique et du potentiel zêta (ζ) (adapté de 18)

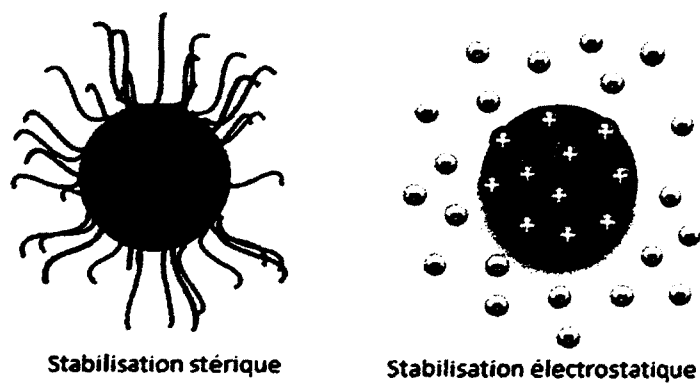


Figure 5. Schématisation des effets stérique et électrostatique contribuant à la stabilisation des dispersions de NP (18).

CHAPITRE 2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Ce chapitre traite des diverses méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation des NP à l'état sec et en milieu aqueux. Nous verrons tout d'abord les matières premières utilisées pour la formulation des dispersions de NP. Une caractérisation plus complète des particules commerciales par microscopie électronique à transmission, par diffraction des rayons X, par des mesures de surfaces spécifiques ainsi que par analyse thermogravimétrique sera présentée. Il sera ensuite question de la préparation des suspensions pour les tests de sédimentation, d'absorption UV-Vis, de granulométrie laser et de potentiel zêta.

2.1. Matériaux

2.1.1. Solvants

L'eau utilisée pour la préparation des dispersions de NP et des solutions de dispersants est de l'eau distillée produite par le département de chimie et le département de biologie de l'Université de Sherbrooke. La conductivité de cette eau était inférieure à $6\mu\text{S/cm}$.

Pour une série de tests sur la stabilisation de l'alumine dans différents solvants organiques, les solvants présentés au tableau 5 ont été utilisés tels quels, sans traitement préalable.

2.1.2. Nanoparticules

Deux types de NP ont été utilisés dans le cadre de cette étude. Il s'agit d' Al_2O_3 et de ZnO pyrogéniques. Ces poudres ultrafines ont été obtenues de Degussa/Evonik® et sont vendues respectivement sous le nom d'Aeroxide® Alu C et de AdNano® ZnO 20. Des données sur les propriétés physico-chimiques de ces particules (provenant des fiches techniques du fabricant) sont présentées aux 6 et 7. En plus de ces données, nous avons effectué une caractérisation plus exhaustive de ces particules afin de mieux comprendre la problématique liée à leur stabilité.

Tableau 5. Solvants utilisés et leur provenance

Solvant	Provenance
Éthanol 95%	Les alcools de commerce inc.
Méthanol	ACP
Sulfoxyde de méthyle	Anachemia
Propylène carbonate	Aldrich
Tétrahydrofurane	ACP
Benzène	EM Science
Hexane	ACP

Tableau 6. Caractérisation de l'Aeroxide AluC et données du fabricant

Paramètres	Fabricant	Mesuré
Diamètre	13 nm	13 nm
BET (m ² /g)	100 ± 15	128,7
DRX	33% δ 66% γ	δ et γ, non quantifié
Densité (g/cm ³)	3,2	-
Perte au feu	< 3%	Rien significatif sur ATG
Pureté	> 99,8	-
pH (4% dispersé dans l'eau)	4,5-5,5	-

Tableau 7. Caractérisation de l'AdNano ZnO et données du fabricant

Paramètres	Fabricant	Mesuré
Diamètre	-	40 nm
BET (m ² /g)	> 20	23,8
DRX	100% Zincite	100% Zincite
Pureté	> 99,5	-

2.1.2.1. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission a été utilisée afin de déterminer la morphologie et la taille des NP. La poudre a été dispersée sans traitement préalable dans une résine époxy. Une fois la résine durcie, de fines tranches ont été obtenues à l'aide d'un microtome et elles ont été déposées sur des grilles de cuivre prévues à cet effet. Les images ci-dessous ont été obtenues à l'aide du microscope électronique à transmission Hitachi 7500 de l'IMSI (Institut de Matériaux et Systèmes Intelligents) à la faculté de médecine de l'Université de Sherbrooke. La tension utilisée était de 60kV.

On remarque l'état d'agrégation général des particules (Figure 6) autant pour Al_2O_3 que pour ZnO (agrégats de diamètre allant jusqu'à $1\ \mu\text{m}$). Par contre, des agrégats de plus petite taille (diamètre inférieur à $100\ \text{nm}$) sont également observables. Sur les photos à plus fort grossissement, nous pouvons observer la forme plus ou moins sphérique des particules primaires. Les diamètres mesurés correspondent bien aux spécifications du fournisseur en ce qui a trait à Al_2O_3 . Pour ZnO , on mesure en moyenne un diamètre de $40\ \text{nm}$.

2.1.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de DRX a été utilisée afin de connaître l'état cristallin des NP. Aucun traitement préalable n'a été nécessaire. Les NP ont simplement été déposées sur un porte-échantillon et analysées sur un diffractomètre X'pert Pro MRD de la compagnie PANalytical. Le spectre obtenu pour Al_2O_3 (Figure 7), concorde avec la fiche technique de fabricant, soit que les particules d' Al_2O_3 sont un mélange des phases cristallines δ et γ . La petite taille des NP d' Al_2O_3 qui est en partie responsable de l'élargissement des pics de ce spectre rend la différenciation des deux espèces difficile à faire. Le ZnO est quant à lui totalement sous la forme de zincite (Figure 8). Les pics sont mieux définis en raison de la présence d'une seule phase cristalline et de la plus grande taille de ces NP.

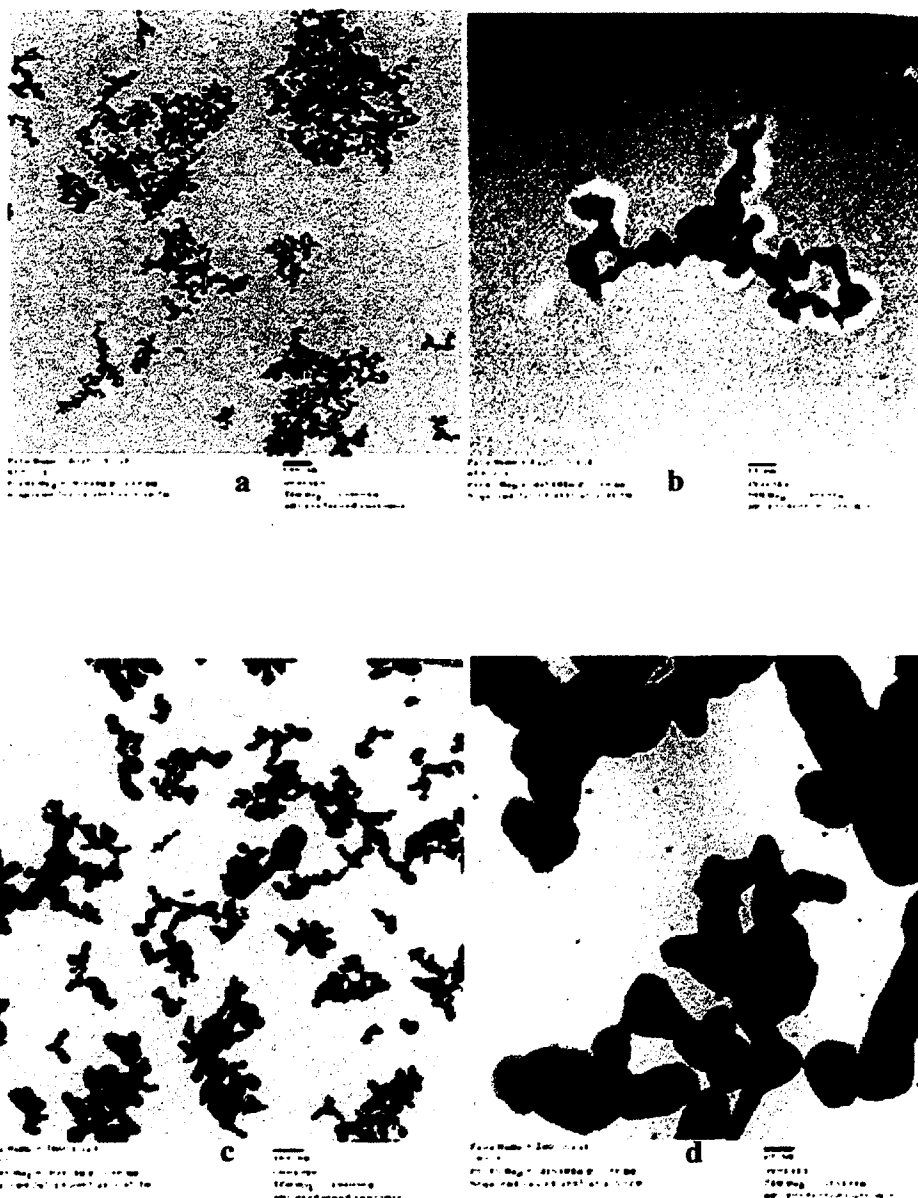


Figure 6. Nanoparticules observées par MET. a et b : Al_2O_3 100 000x et 500 000x. c et d : ZnO 100 000x et 500 000x

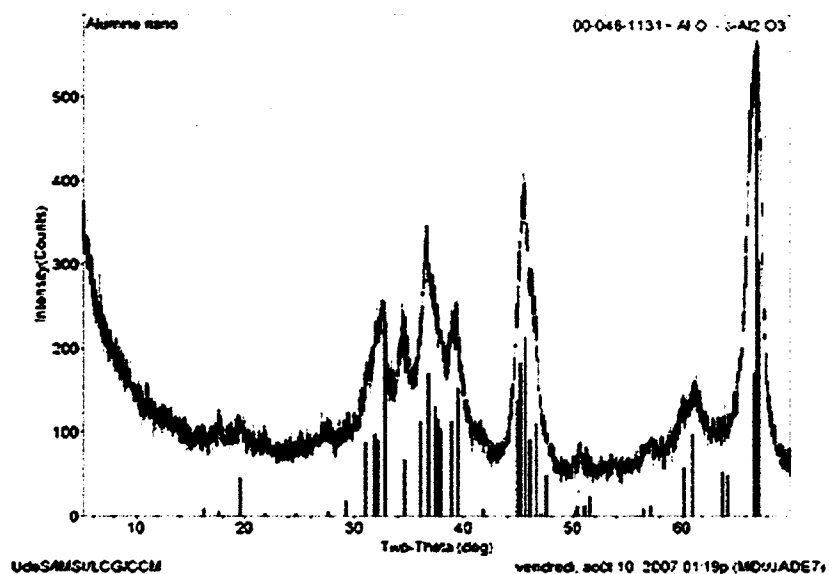


Figure 7. Spectrogramme de diffraction des rayons X, Al₂O₃

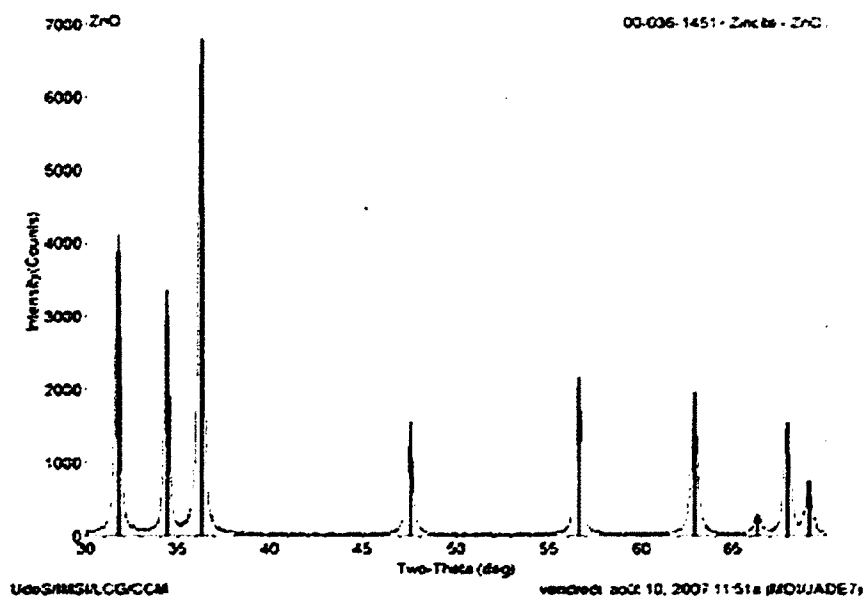


Figure 8. Spectrogramme de diffraction des rayons X, ZnO

2.1.2.3. Surface spécifique (BET)

L'analyse de la surface spécifique des NP a été effectuée sur un appareil de marque Quantachrom Autosorb-1 avec l'azote comme adsorbant. Les isothermes d'adsorptions ont été effectuées à cinq pressions différentes. Les résultats correspondent assez bien aux valeurs annoncées sur les fiches techniques du fabricant (tableau 6 et 7).

2.1.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une analyse thermogravimétrique a été effectuée sur les poudres d' Al_2O_3 et de ZnO afin de confirmer l'absence de substances organiques adsorbées. De par la taille des NP, un revêtement de surface devrait être observé par une perte en masse non négligeable plus les particules sont petites. La masse d'une couche de revêtement ayant une épaisseur de 0,5 nm et d'une densité de 1g/cm^3 correspond à 3,7% d'une NP d'alumine sphérique de 13 nm et 0,7% d'une NP d'oxyde de zinc sphérique de 40 nm. Bien qu'une perte graduelle en masse soit observable à la figure 9, elle ne semble être caractéristique de l'élimination d'une espèce chimique mais plutôt à un phénomène physique. Pour l'oxyde de zinc (Figure 10), il semble y avoir une perte un peu sous 300°C . Cette variation n'explique pas plus la présence d'un revêtement organique à la surface des NP.

2.1.2.5. Conclusion - caractérisation des NP

Les nanoparticules sélectionnées respectent bien les spécifications présentées sur les fiches techniques du fabricant Evonik, que ce soit au niveau du diamètre des particules primaires, de la surface spécifique, de la phase cristalline ainsi que sur l'absence d'un traitement de surface par le greffage ou l'adsorption d'un composé organique. Il fut intéressant de constater la présence d'agrégats importants en par MET. Afin de réellement travailler avec des NP et non des agrégats, la méthode de préparation des dispersions d'alumine et d'oxyde de zinc devra être assez énergique pour séparer efficacement les particules les unes des autres.

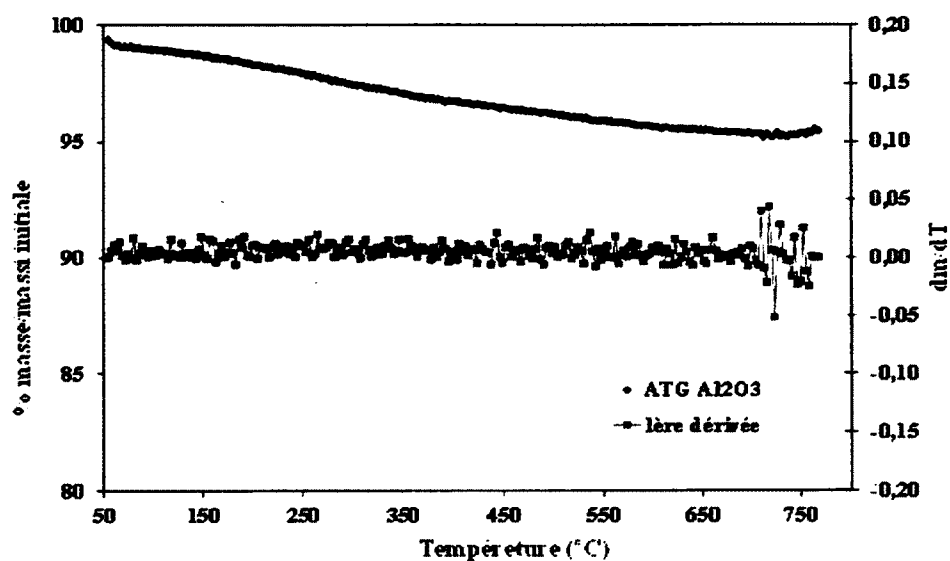


Figure 9. Thermogramme de l' Al_2O_3

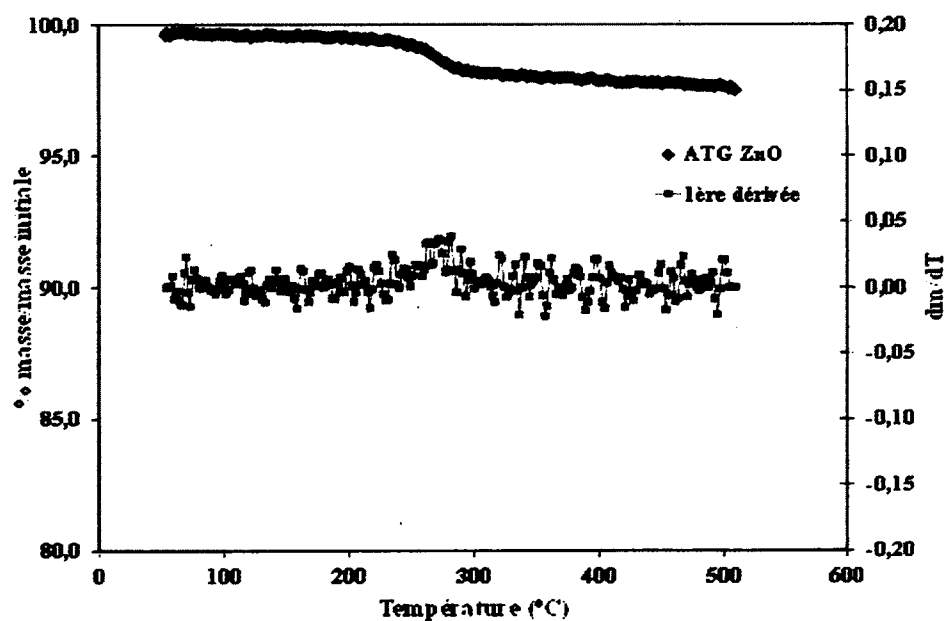


Figure 10. Thermogramme de ZnO

2.1.3. Dispersants

Le potentiel de plusieurs dispersants a été évalué dans le cadre de cette étude. Parmi les molécules testées, on retrouve des tensioactifs ou surfactants (Tableau 8), de simples polymères de faible masse moléculaire ainsi que des copolymères plus complexes (Tableau 9). Le potentiel de ces molécules a été évalué selon la méthodologie développée.

2.2. Préparation des suspensions de NP

La préparation des suspensions de NP consiste à mélanger les NP directement dans le milieu de dispersion (eau distillée, électrolytes, dispersants, autres). L'ajustement au pH souhaité peut ensuite être fait par l'ajout de HCl ou de NaOH sous faible agitation. Afin de briser les agrégats initiaux, les suspensions sont dispersées soit mécaniquement à l'aide d'un agitateur à très fort taux de cisaillement désigné homogénéisateur, de marque Greenco, modèle 1L, ou bien par sonification à l'aide d'une sonde ultrasonique de marque Sonics, modèle VCX-750. Les volumes de dispersions utilisés selon les méthodes de dispersions étaient de 400 mL pour l'homogénéisateur et de 40 mL pour le sonicateur.

Tableau 8. Dispersants moléculaires évalués

Produit	Code	Provenance
Hexamétaphosphate de sodium	HMP	CCC
Tripolyphosphate de sodium	STPP	Anachemia
Dodecylbenzenesulfonate de sodium	DDBS	Anachemia
Dodecylcarbonate de sodium	Dodecyl COO ⁻	-
Octylsulfate de sodium	Octyl SO ₄ ⁻	Eastman
Octylsulfonate de sodium	Octyl SO ₃ ⁻	-
Gluconate de sodium	Gluconate	-
Citrate de sodium	Citrate 2H ₂ O	J.T. Baker
Aurintricarboxylate de triammonium	Aluminon	J.T. Baker
Amino tri (methylene phosphonic acid)	Desquest 2000	Desquest
2-Phosphonobutane-1,2,4- tricarboxylic acid	Desquest 7000	Desquest

Tableau 9. Dispersants polymériques évalués

Produit	Code	Provenance
Polynaphtalènesulfonate de sodium	PNS	Produits chimiques Handy
Polyacrylate de sodium	PAA 2100	Polysciences inc.
	PAA 6000	Polysciences inc.
	PAA 20000	Polysciences inc.
	PAA 140000	Polysciences inc.
Copolymère acrylique sulfonate	Aquatreat 540	Akzo Nobel
Acide polymaléique	Belclene 200	BWA
Polymaléate de sodium	Polymaleate	Polysciences inc.
Chlorure de polydiallylammonium	PDAC	Polysciences inc.
Polymère acide alcanedioïque substitué	24TI185	Produits chimiques Handy
	24TI99	Produits chimiques Handy
	24TI153	Produits chimiques Handy
	24TI157	Produits chimiques Handy
	24TI161	Produits chimiques Handy
Copolymère acrylate	24TI105	Produits chimiques Handy
Polyetheramine substitué	24TI177	Produits chimiques Handy
Polyether carboxylate	16XF205-2	Produits chimiques Handy

Pour l'évaluation des dispersants, nous avons fixé la valeur de la force ionique de nos suspensions à 0,01M avec NaCl dans l'eau distillée. Cette valeur nous permet de négliger, ou du moins d'amoindrir l'impact sur la conductivité de l'ajout de nouvelles espèces chargées dans nos dispersions, par exemple lors de l'ajustement de pH avec NaOH et HCl, lors de l'ajout de dispersants, ou simplement par la dissolution partielle des NP. Cette concentration permet également d'obtenir une conductivité similaire à celle des dispersions de résine utilisées dans les peintures et les vernis aqueux les plus courants. Le dispersant est ensuite ajouté à la solution aqueuse de NaCl à la concentration voulue. Finalement, les NP sont ajoutées à la solution afin d'obtenir la concentration massique de 1,0% (m/m). À cette étape, on se retrouve avec des suspensions d'agrégats d' Al_2O_3 ou de ZnO, qu'il faut disperser par un traitement mécanique.

2.3. Traitement des suspensions de NP

Les NP se trouvant initialement sous forme d'agrégats ou de floccs, il est important de briser le plus possible ces structures afin d'obtenir des dispersions de particules primaires. Les forces d'attraction entre les NP étant importantes, il est nécessaire de fournir beaucoup d'énergie sous forme de cisaillement afin de briser les agrégats. Deux modes de dispersion ont été évalués dans le cadre de cette étude, soit l'homogénéisation et la sonification.

2.3.1. Dispersion par homogénéisation

La première méthode utilisée pour briser les agrégats initiaux consiste à homogénéiser la dispersion de NP par un mélangeur à haute vitesse et à très fort taux de cisaillement. Pour cette opération, la tête du mélangeur est immergée dans la suspension de NP à disperser. La géométrie de la turbine permet la création d'un gradient de pression entre le bas et le haut, forçant ainsi la suspension à passer dans de petites ouvertures du stator. La suspension est ainsi soumise à d'intenses forces mécaniques et hydrauliques, qui contribuent à briser, au moins partiellement, les agrégats de NP initiaux.

Le traitement se faisait donc avec un volume de 400 mL dans un bécher de 600 mL, minimum nécessaire pour l'immersion complète de la tête du mélangeur. Par la suite, un film de polyéthylène était placé sur le dessus du bécher afin de perdre le moins possible de solution à cause des éclaboussures. Pour la même raison, la vitesse utilisée était limitée à 40% de la vitesse maximale fixée à l'aide d'un rhéostat. Suite à une optimisation de la méthode avec une suspension de 1,0% (m/m) d' Al_2O_3 (Figure 11), le temps d'homogénéisation a été fixé à 30 minutes. (Le principe de l'indice C sera présenté à la section 2.4.3.)

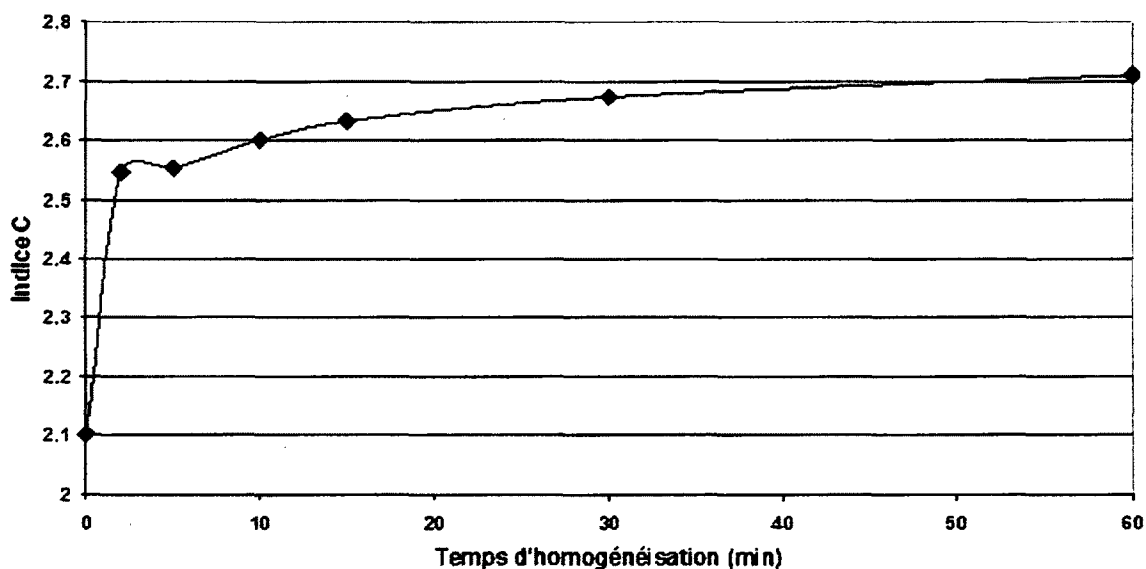


Figure 11. Influence du temps d'homogénéisation sur la qualité de dispersion d' Al_2O_3 à 1,0 % (m/m) dans NaCl 10mM, 40% de la vitesse maximale; la signification de l'indice «C» est décrite à la section 2.4.3.

2.3.2. Dispersion par sonification

La deuxième méthode de dispersion testée pour briser les agrégats initiaux consiste à faire subir aux NP un traitement aux ultrasons (ou sonification). Le principe de la méthode consiste à la création d'une forte énergie de cisaillement due à la cavitation engendrée par la propagation des ondes sonores dans le milieu liquide. En effet, la sonde génère des ondes sonores, créant des

fronts de hautes et de basses pressions qui se propagent dans la suspension; ces ondes provoquent la formation de bulles micrométriques en très grande quantité (18). Ces bulles prennent de l'expansion dans la phase de basse pression et implosent violemment dans la phase de haute pression (la cavitation). La quantité d'énergie dégagée lors de l'implosion de toutes ces bulles produit un très fort cisaillement, très efficace pour briser les agrégats de NP.

Avec la sonde utilisée, le traitement se faisait sur un volume de 40 mL dans un tube de plastique (pour centrifugation) de 50 mL. Le bout de la sonde se trouvait à environ 3 cm du fond du tube. Une attention particulière était portée afin que la sonde ne touche en aucun cas les parois du tube lors de la sonification. Des essais en fonction du temps et de l'intensité des ultrasons ont permis une optimisation de la méthode sur une suspension à 1,0% (m/m) de Al_2O_3 ; le temps de sonification a été fixé à 2 minutes (Figure 12) et la puissance à 40% (Figure 13).

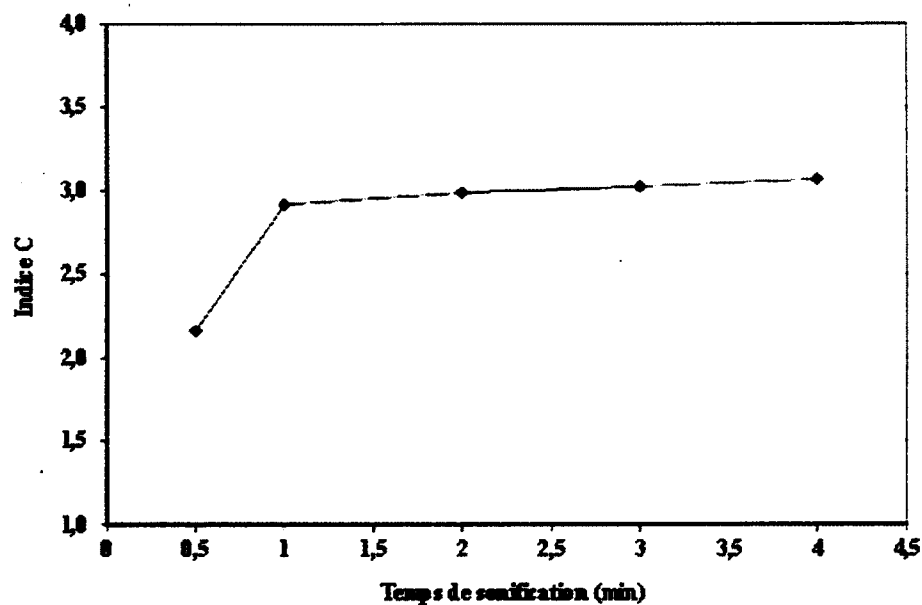


Figure 12. Influence du temps de sonification sur la qualité de la dispersion d'alumine 1,0 % (m/m) dans NaCl 10mM, puissance 40 %.

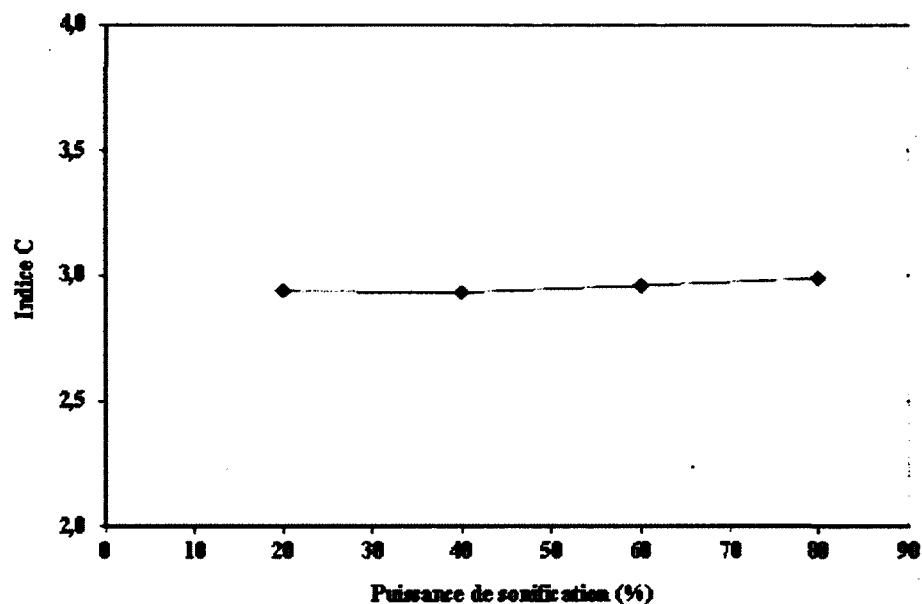


Figure 13. Influence de la puissance de sonification sur la qualité de la dispersion d'alumine 1,0 % (m/m) dans NaCl 10mM, sonifié 2 min.

En comparant les résultats obtenus par homogénéisation où l'indice de stabilité le plus élevé obtenu était de 2,7, avec les résultats par sonification où l'indice le plus élevé était de 3,0, nous avons arrêté notre choix sur cette deuxième méthode. La combinaison des deux méthodes n'apporte pas d'avantage à la seule sonification, selon des résultats d'indices C et de diamètres hydrodynamiques d'une suspension d' Al_2O_3 1,0% dans NaCl 10mM (Tableau 10).

Tableau 10. Indice C et diamètre hydrodynamique moyen d'une suspension de Al_2O_3 1,0% dans NaCl 10mM selon la méthode de dispersion

Méthodes	Indice C ± 0,01	Diamètre moyen ± 1 nm
Agitation manuel	2,35	139
Homogénéisation (15min, 40%)	2,77	114
Sonification (2min, 40%)	2,97	81
Homogénéisation + Sonification	2,98	82

2.4. Méthodes d'analyses

Différentes techniques ont été utilisées afin de bien caractériser l'effet de différents paramètres et dispersants sur les suspensions de NP. Parmi ces techniques, on retrouve l'analyse de potentiel zêta, le suivi de sédimentation, l'absorption UV-visible ainsi que la diffusion dynamique de la lumière.

2.4.1. Potentiel zêta

La mesure du potentiel zêta a été effectuée à l'aide d'un appareil de marque Zetaprobe[®] de la compagnie Colloidal Dynamics[®]. Fonctionnant en mode électroacoustique, cet appareil a l'avantage de pouvoir être utilisé pour la mesure de suspensions concentrées en solide (jusqu'à 60% V/V) et en électrolyte (concentration correspondant à une conductivité de 50 mS/cm) (20). De plus, cet appareil permet d'étudier l'influence du dosage de différents additifs puisqu'il est muni de deux burettes de 10 mL permettant de faire des ajouts programmés et obtenir des courbes de titrages en continu. En plus du potentiel zêta, il était possible d'obtenir, à chaque point de mesure, la conductivité, la température et le pH. Selon les volumes de suspension disponibles, les mesures ont été effectuées dans la cellule de 300 mL, dans la cellule de 30 mL munie d'un barreau magnétique, ou dans un bécher de 300 mL muni d'un barreau magnétique.

2.4.2. Observation de la sédimentation en fonction du temps

L'observation de la sédimentation d' Al_2O_3 et de ZnO est la manifestation la plus évidente de l'aggrégation des nanoparticules. Plus l'aggrégation est rapide, plus la sédimentation le sera aussi, puisque la contribution du mouvement brownien diminue avec la taille des agrégats. Les suivis de sédimentation ont été effectués dans des tubes de 50 mL avec des échantillons de 40 mL. Les dispersions colloïdales ont donc été jugées sur une période allant jusqu'à 70 jours en fonction de leur stabilité. Une cote allant de 1 à 5 a été donnée à chaque observation et l'évolution son dans le temps permet de comparer la stabilité des dispersions sous diverses conditions et, entre autres, l'efficacité des différents dispersants testés. Une légende explicative pour l'attribution des cotes (1 à 5) est présentée ci-dessous (Tableau 11 et Figure 14-15).

Tableau 11. Légende cote de sédimentation

Cote	Description
1	Sédimentation complète, séparation de phase
2	Sédimentation importante, surnageant important
3	Sédimentation moyenne, léger surnageant apparent
4	Sédimentation légère, pas de surnageant apparent
5	Aucune sédimentation observée

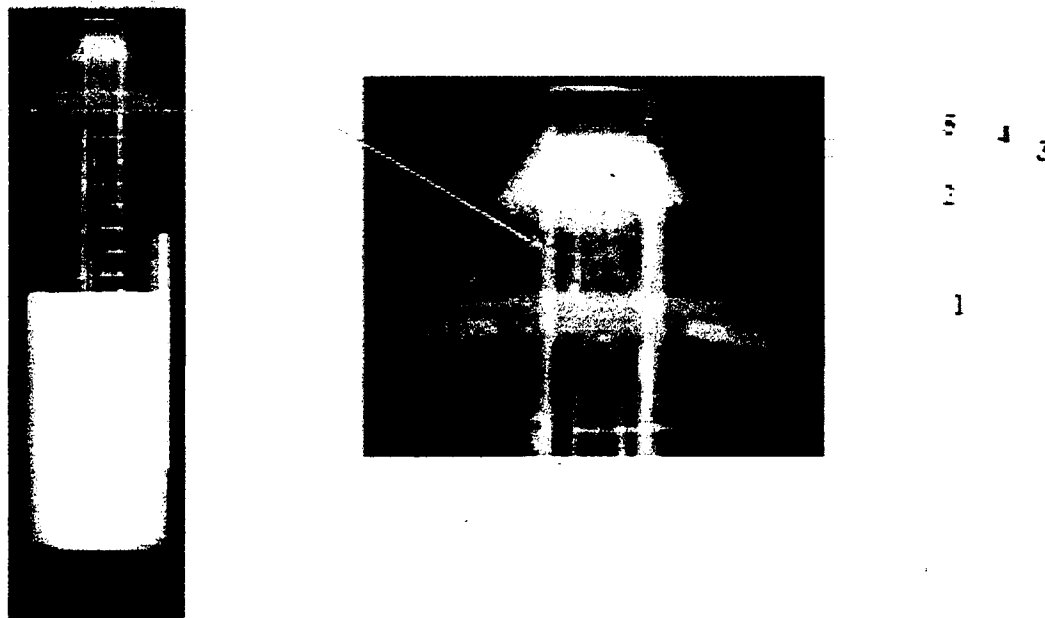


Figure 14. Détermination de la cote de sédimentation

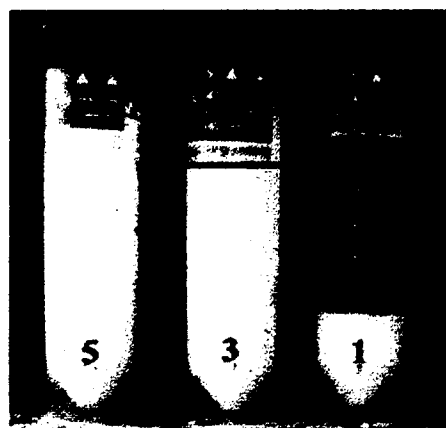


Figure 15. Exemples de cotes de sédimentation

2.4.3. Spectrométrie UV-Visible

La taille relative des agrégats de NP dans une dispersion peut être évaluée à partir du spectre d'absorption-diffusion des particules dans le domaine UV-Vis (21). Pour cette technique, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Vis de modèle HP 8452A. Les cellules utilisées étaient en quartz avec un parcours optique de 1 mm. Pour chaque analyse, le blanc utilisé était le milieu de dispersion de la suspension (électrolytes + dispersants). La concentration en NP maximale fixée dans cette étude est de 1,0 % (m/m).

La portion intéressante des spectres d'absorption UV-Vis est celle correspondant à une courbe représentée par une équation polynomiale telle qu'illustrée à la Figure 16. Il est important de noter que cette courbe est en fait une conséquence de la diffusion de la lumière par les particules, et non à une réelle bande d'absorption. Selon la taille des particules et/ou des agrégats, la diffusion devrait suivre la théorie de Rayleigh si les NP sont bien dispersées car leur diamètre est beaucoup plus petit que la longueur d'onde de la lumière. Elle suivra la théorie de Mie si les NP sont sous forme d'agrégats dont la taille est égale ou supérieure à la longueur d'onde (λ) de la lumière. La diffusion de la lumière suivant le modèle de Rayleigh va être beaucoup plus influencée par la longueur d'onde où $A \propto \left[\frac{1}{\lambda^4} \right]$ que la diffusion des plus grosses particules selon Mie où $A \propto \left[\frac{1}{\lambda^2} \right]$.

Selon l'état de dispersion des NP, on s'attend à obtenir une absorption UV-Vis dont l'intensité variera de façon à obtenir une courbe inversement proportionnelle à λ^x , où x devrait varier entre 2 et 4. Une fois les spectres obtenus, nous avons examiné la plage de 350 à 820 nm pour Al_2O_3 (Figure 16) et de 450 à 820 nm pour ZnO (Figure 17). Nous avons analysé les données d'absorption vs λ de ces plages avec le logiciel TableCurve 2D ® de la compagnie Systat Software inc. afin d'obtenir une équation de type $A = \left[\frac{B}{\lambda^C} \right]$, où A représente l'absorbance, B une constante liée à la concentration en NP, λ la longueur d'onde et C un paramètre qui décroît lorsque la taille des agrégats augmente; ce paramètre reflète donc l'état d'agrégation des

particules. Nous avons utilisé l'évolution de ce paramètre pour qualifier la stabilité des suspensions et avons nommé ce paramètre C « indice de stabilité UV-Vis » (Tableau 11). Ce paramètre s'obtient également simplement en faisant la regression linéaire d'un graphique log de l'absorbance vs log de la longueur d'onde (Figure 18).

On remarque sur le graphique d'absorption pour ZnO (Figure 17) un pic d'absorption à 380 nm. Ce pic nous oblige à traiter le graphique sur une plage restreinte de longueur d'onde qu'avec Al₂O₃, mais un indice de stabilité peut tout de même être calculé, sans toutefois pouvoir le comparer directement avec Al₂O₃. Il est également important de noter que la méthode est applicable sur des systèmes n'ayant pas de bandes d'absorption dans la plage de longueur d'onde choisie.

Tableau 12. Légende explicative de l'indice C (pour Al₂O₃)

Indice C	Degré de dispersion
$C > 2,80$	Excellent
$2,40 < C \leq 2,80$	Bon
$2,10 < C \leq 2,40$	Faible
$C \leq 2,10$	Médiocre

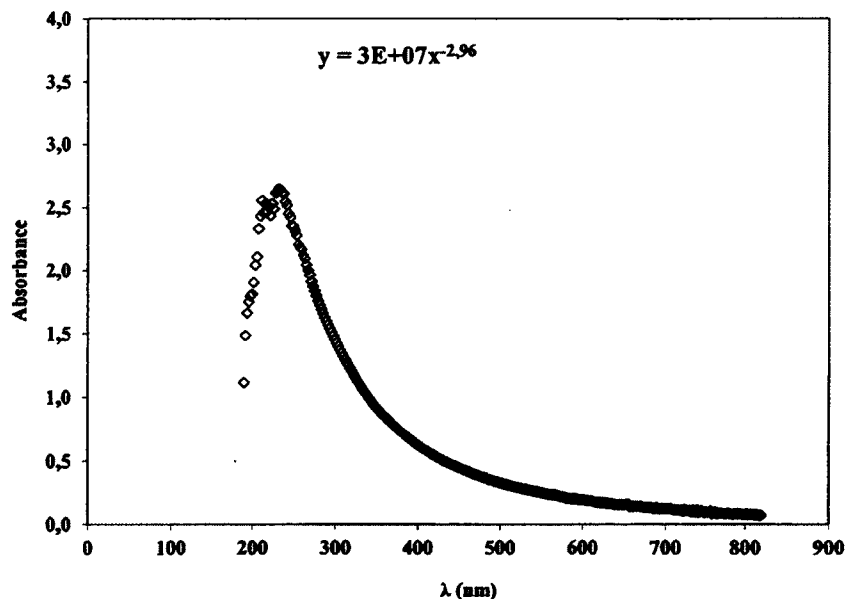


Figure 16. Exemple absorption UV-Vis, Al₂O₃ 1,0 % (m/m) dans l'eau, C = 2,96

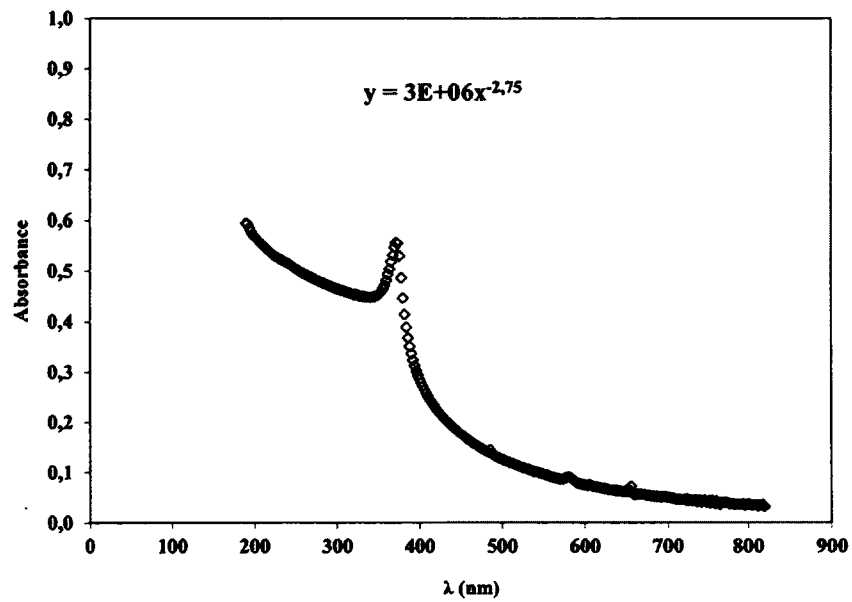


Figure 17. Exemple d'absorption UV-Vis, ZnO 0,1 % (m/m) dans l'eau, bande d'absorption du ZnO à 380 nm, $C = 2,75$

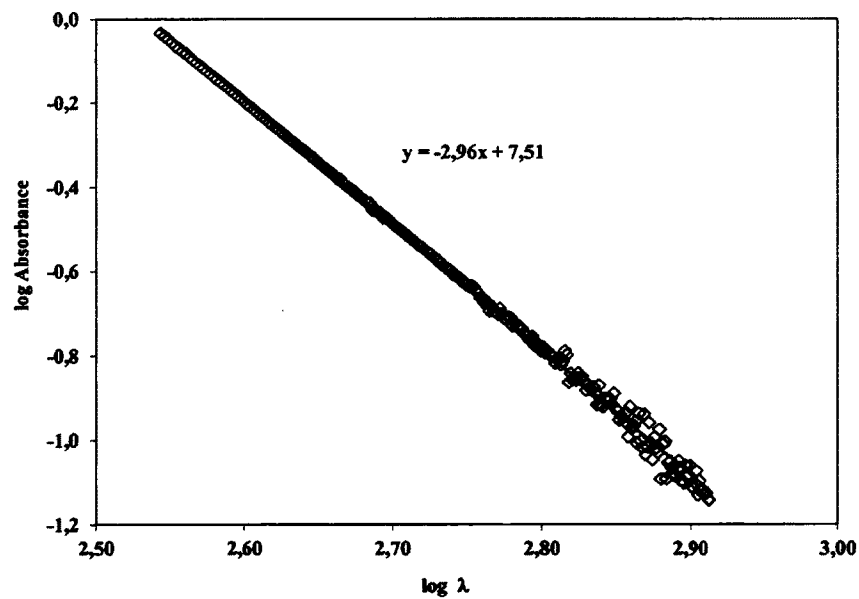


Figure 18. Exemple graphique log absorption vs log λ , Al_2O_3 1,0 % (m/m) dans l'eau, $C = 2,96$

2.4.4. Diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une technique spectrométrique permettant d'obtenir directement la taille des NP en suspension dans un liquide (22). De manière très simplifiée, cette méthode consiste à faire passer un laser à travers une cuvette remplie de la suspension de NP. En frappant les NP, la lumière est du même coup diffusée dans toutes les directions (selon le modèle de Rayleigh). La lumière diffusée est captée par un détecteur généralement à un angle de 90° (173° pour le Zétasizer Nano ZS). Les NP étant soumises au mouvement brownien, des variations de concentration locale sont détectées en fonction du temps. La variation de l'intensité de la lumière est donc dépendante de la vitesse de déplacement des particules, la vitesse étant elle-même dépendante de la taille des particules. Comme illustrée à la Figure 19, la fluctuation de l'intensité est beaucoup plus rapide pour des petites particules.

Deux instruments ont brièvement été utilisés pour l'étude de suspensions d' Al_2O_3 nanométrique. Pour le premier appareil, un Zétasizer Nano ZS (Malvern), la concentration en NP était de 1,0% (m/m) dans NaCl 10mM. L'échantillon se trouvait dans une cellule de polystyrène de 1 cm. La lecture était prise à un angle de 173° avec un laser ayant une longueur d'onde de 633 nm. Pour le second appareil, le BI-200SM (Brookhaven Instruments), la concentration en NP des échantillons était de 0,1% (m/m) dans NaCl 10mM. L'échantillon se trouvait dans une cellule de verre de 1 cm de diamètre. La lecture était prise à un angle de 90° avec un laser ayant une longueur d'onde de 633 nm. Dans les deux cas, l'algorithme CONTIN (23) a été utilisé afin d'obtenir la courbe de distribution granulométrique des particules et agrégats en suspension.

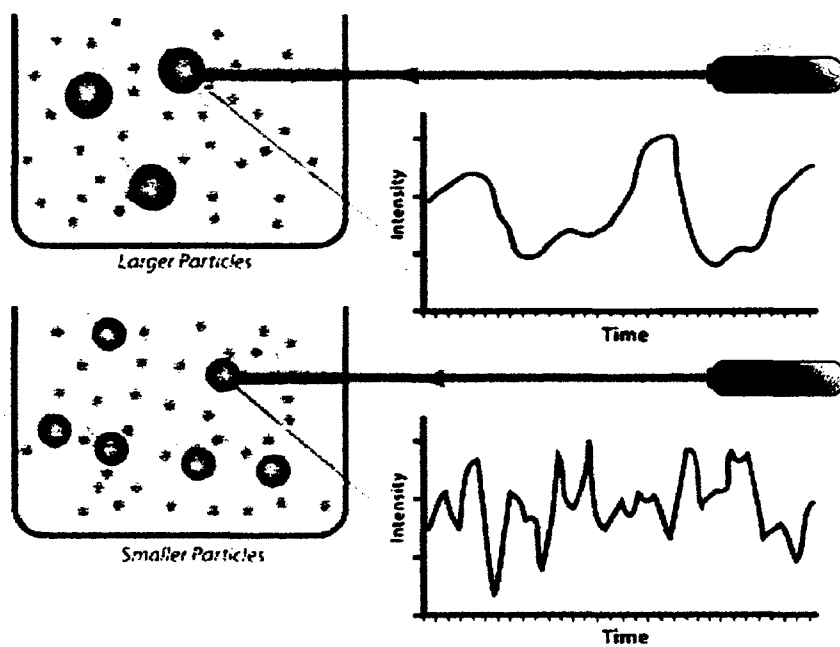


Figure 19. Principe schématisé de la DLS (22).

CHAPITRE 3. RÉSULTATS

Ce chapitre présente d'abord les résultats concernant les paramètres influençant la stabilité des dispersions de nanoparticules, soit le milieu de dispersion (solvant), le pH et les espèces ioniques en solution. Des résultats détaillés avec le polyacrylate de sodium comme dispersant de référence seront ensuite présentés. Pour conclure, les résultats obtenus avec plusieurs dispersants potentiels seront présentés.

3.1. Stabilité des dispersions de NP dans divers milieux organiques

La nature du liquide dans lequel les NP sont dispersées semble avoir un impact très important sur leur agrégation et la stabilité des suspensions. En effet, dans la pratique, les industriels rapportent qu'il est beaucoup plus difficile d'obtenir des suspensions stables de NP en milieu aqueux que dans des formulations à base de solvants organiques. Afin de vérifier cette information, des NP d' Al_2O_3 ont été dispersées dans différents solvants représentant une large plage de propriétés moléculaires et macroscopiques. Les suspensions ont été mises sur agitation mécanique pendant 30 minutes et leur stabilité a été évaluée par observation de la sédimentation après 24 heures. Les résultats sont consignés au Tableau 13.

Les solvants testés ont été classés en trois catégories, selon qu'ils soient polaires protiques, polaires aprotiques ou non polaires. Les dispersions en solvants polaires protiques ont été les plus stables, tandis que les particules ont sédimenté presque instantanément dans les solvants non polaires. A priori, nos résultats contredisent les tendances observées dans la préparation de revêtements en milieux organiques et aqueux; la réconciliation de ces observations nécessite un examen plus approfondi des phénomènes en jeu.

Il n'a pas été possible de relier de façon non équivoque l'indice de stabilité des dispersions de NP dans différents solvants à l'une ou l'autre des propriétés moléculaires ou macroscopiques des solvants. Qualitativement, cependant, on peut anticiper que les molécules de solvant ayant un moment dipolaire élevé auront une plus grande affinité (énergie interfaciale faible) avec la surface polaire de NP de Al_2O_3 ; ceci devrait contribuer à améliorer le «mouillage» des particules

Tableau 13. Stabilité de suspensions d'alumine dans différents solvants organiques

	Solvant	ϵ_r	γ à 25°C (mN/m)	ρ à 25°C (g/mL)	Cote de sédimentation à 24h
Polaire protique	Eau	80	71,99	1,000	4
	Méthanol	33	22,07	0,791	4
	Éthanol	24	21,97	0,789	4
	Éthylène glycol	37	47,99	1,113	4
Polaire aprotique	DMSO	47	42,92	1,092	3
	DMF	38	35,74	0,944	3
	Propylène carbonate	64	-	1,205	2
	Tétrahydrofurane	7,5	26,4	0,89	1
Apolaire	Benzène	2,3	28,22	0,879	1
	Hexane	2,0	17,9	0,66	1

par le solvant et réduire leur agrégation. Par ailleurs, le mouillage des particules dépend également de la tension de surface des liquides et de l'énergie de surface des solides. Si l'énergie «interfaciale» est grande (différence entre l'énergie de surface des solides et la tension de surface des liquides), le mouillage des particules ne sera pas favorisé.

Selon ces principes généraux, le mouillage idéal, et la dispersion maximale, de particules ayant une surface polaire seraient observés avec des solvants polaires (constante diélectrique élevée) ayant une tension de surface faible. Les alcools, le DMSO et le DMF rencontrent ces critères et donnent les dispersions les plus stables. À l'opposé, les solvants peu polaires, tels les hydrocarbures et le THF donnent des dispersions très instables. En ce qui concerne la stabilité

des dispersions, l'eau semble apparentée aux alcools, même si sa tension de surface est particulièrement élevée.

Le fait que les solvants protiques permettent une ionisation de la surface des NP, créant ainsi une force répulsive, constitue un effet additionnel favorable à la dispersion dans ces milieux, en particulier dans les solutions aqueuses. Les phénomènes d'ionisation en surface des NP et la solubilité des électrolytes en milieux aqueux jouent un rôle particulièrement important dans la stabilité de ces dispersions. L'ionisation de surface (par dissociation ou adsorption d'ions) peut neutraliser la charge électrique nette des particules, créant une zone isoélectrique, où il y a suppression des énergies répulsives; ceci pouvant expliquer les mauvais résultats fréquemment observés avec les dispersions dans l'eau. De même, la forte solubilité de plusieurs électrolytes dans l'eau mène facilement à des forces ioniques élevées, ce qui contribue également à déstabiliser les dispersions en milieux aqueux. Ces derniers effets sont examinés plus en détail ci-dessous.

3.2. Influence du pH

Lors de la mise en suspension de nos NP en milieu aqueux, le premier paramètre qui a été étudié fut l'influence du pH. L'impact sur Al_2O_3 et ZnO a pu être vérifié de quatre manières, soit par observation de la sédimentation, par spectrométrie UV-Vis (indice «C»), par diffusion dynamique de la lumière ainsi que par des mesures de potentiel zêta.

3.2.1. Sédimentation

L'effet du pH sur la stabilité de dispersions de NP a été déterminé par l'observation de suspension d' Al_2O_3 à pH 5.7, 9.3 et 10.8 après 5 minutes et après 24 heures (Figure 20). Les valeurs de pH ont été choisies en fonction des valeurs de potentiel zêta obtenues, soit 48 mV (positif), -7,0 mV (près du point isoélectrique) et -37 mV (négatif). Ces dispersions ont été préparées avec NaCl 10 mM et 1,0% (m/m) d' Al_2O_3 . Le pH a été ajusté avec NaOH 1M. Les échantillons ont été traités aux ultrasons pendant 2 minutes à une intensité de 40%. Après 5

minutes, il n'y avait pas de différence visible sur l'état d'agrégation. Cependant, 24 heures plus tard, les NP de la dispersion à pH 9.3 ont complètement sédimenté, tandis que les NP à pH plus acide et plus basique restent en suspension. À pH 9.3, les NP étant près de leur point isoélectrique, l'énergie répulsive est réduite et ne permet pas d'éviter l'agrégation, ce qui explique la sédimentation des NP.

3.2.2. Indice de stabilité « C »

Les dispersions d' Al_2O_3 utilisées pour le suivi de sédimentation ont été analysées par spectrométrie UV-Visible deux minutes après le traitement aux ultrasons. Sur la Figure 21, on retrouve l'absorbance normalisée sur la plage de longueur d'onde établie pour l' Al_2O_3 , soit de 350 à 820 nm (à noter que les courbes des échantillons à pH 5,7 et 10,8 sont superposées). Les indices de stabilité obtenus pour les dispersions à pH 5,7 et 10,8 sont de 2,94. Cette valeur, près de 3, est jugée excellente (Tableau 12) et concorde bien avec les résultats obtenus par observation de la sédimentation. L'indice de stabilité de 1,42 obtenu pour la dispersion à pH 9,3 est jugé médiocre et concorde avec l'observation d'une sédimentation rapide de cette dispersion.

Grâce aux résultats d'indice C, on apprend que la cinétique d'agrégation des NP est pratiquement instantanée pour un pH autour du point isoélectrique. En effet, seulement 2 minutes séparent le traitement aux ultrasons de l'analyse d'absorbance. Sans barrière d'énergie électrostatique répulsive, rien n'empêche les NP d'entrer en contact et de s'agréger. Il est également intéressant de remarquer qu'avec cette méthode simple et rapide, il est possible d'avoir une bonne idée de l'état d'agrégation des NP, chose qui est impossible de déterminer à l'œil nu, avant que la sédimentation ne devienne visible. Cette simple analyse d'absorption UV-Vis pourrait très bien servir de méthode abordable de contrôle de la qualité des dispersions pour la formulation de nouveaux revêtements incorporant des NP.

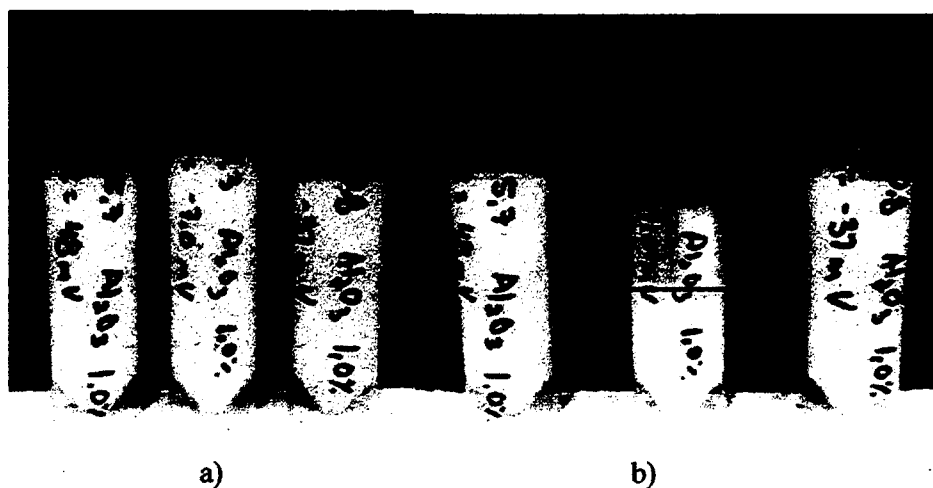


Figure 20. Dispersion d'alumine à pH 5.7, 9.3 et 10.8 après a) 5 minutes b) 24 heures.

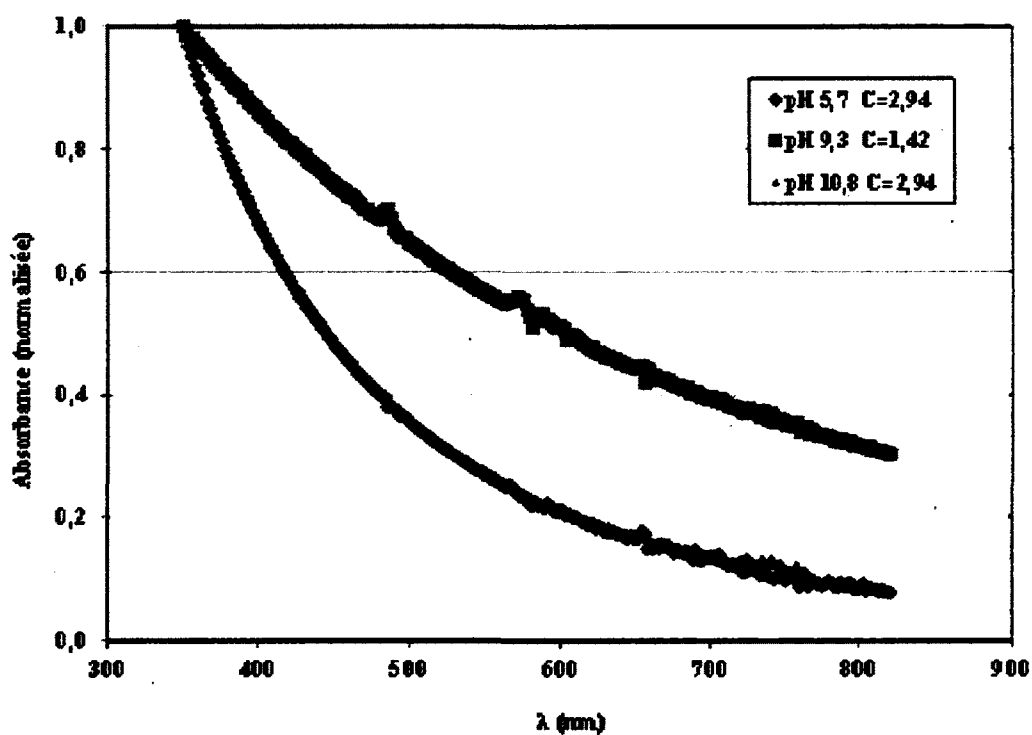


Figure 21. Absorbance UV-Vis d' Al_2O_3 à 3 différents pH, 1,0% (m/m) dans 10mM NaCl, 2 minutes après sonication.

3.2.3. Taille des agrégats

La dimension apparente des agrégats de NP a été évaluée par diffusion inélastique de la lumière (DLS : Dynamic Light Scattering). Deux types de granulomètre ont été utilisés, soit le Zêtasizer Nano ZS (Malvern) et le BI-200SM (Brookhaven Instruments). Les tendances observées dans les diamètres moyens obtenus par diffusion dynamique de la lumière concordent également avec les résultats obtenus par sédimentation et par absorption UV-Vis (Figure 22). Avec les quelques résultats disponibles, on observe des diamètres moyens d'agrégats supérieurs à 1000 nm pour les dispersions d' Al_2O_3 de pH entre 7 et 9, tandis que pour des pH supérieurs à 10, les diamètres moyens mesurés sont inférieurs à 250 nm. On obtient le même genre de résultats lors d'un titrage d'une suspension d' Al_2O_3 en continu avec NaOH 0,1M sur le Zêtasizer Nano ZS (Figure 23).

Bien qu'avec cette technique il soit normalement possible d'obtenir une courbe granulométrique des particules en suspension, la coexistence des particules primaires, et de petits et gros agrégats rendaient cette opération moins fiable. Nous obtenions au mieux une courbe bimodale, indiquant la coexistence de petits et de gros agrégats.

Pour les fins de la présente étude, seulement les diamètres moyens selon l'intensité de la lumière diffusée ont été notés en fonction du pH. Les échantillons utilisés lors de cet essai étaient des suspensions d'alumine à 1,0 % (m/m) dans NaCl 10 mM traitées par homogénéisation (non sonifiées). Pour les mesures par diffusion dynamique de la lumière, une dilution à 0,1% de particules devaient être faite dans une solution de NaCl 10 mM.

Il est important de souligner que la technique de diffusion dynamique de la lumière fait appel à un équipement assez dispendieux et, dans certains cas, peu adapté à des dispersions concentrées en NP en raison de la diffusion multiple (ne causant pas de problème pour le Zêtasizer Nano ZS). Puisque l'utilisation de ce type d'appareil nous obligeait à d'importants déplacements (à l'Université Laval), nous avons peu exploité cette méthode pour la suite de cette étude. Toutefois, elle nous a permis de confirmer la validité de la méthode par absorption UV-Visible (indice C). De plus, la DLS utilisant un laser (nous avons utilisé sur les deux appareils $\lambda = 633$

nm), elle a l'avantage de ne pas être affectée par les pics d'absorption de certaines particules tels ZnO et TiO₂. De plus, certains appareils permettant l'analyse de suspensions concentrées en solide peuvent être utilisés dans l'industrie autant en contrôle de la qualité qu'en recherche.

3.2.4. Potentiel zêta

Les résultats de potentiel zêta pour Al₂O₃ concorde bien avec les résultats et observations recueillis précédemment par sédimentation, absorption UV-Visible et par DLS. On remarque sur la figure 22 que la zone d'instabilité (indice C inférieur à 2,1 et diamètre moyen supérieur à 1 µm) correspond à la zone de pH entre pH 7,5 et 9,5. La plage de potentiel zêta qui correspond à cette zone se situe entre +25 mV et -20 mV (Figure 24). Les zones de stabilités (pH inférieur à 7 et supérieur à 10) ont quant à elles des valeurs de potentiel zêta respectivement supérieures à +40mV et inférieures à -30mV. La valeur du potentiel zêta a donc un impact important sur la stabilité des suspensions de NP. Sur la figure 24, on remarque également que pour ZnO, le point isoélectrique se trouve à un pH légèrement supérieur à celui d'Al₂O₃ (pH 9,2 vs 8,9). On remarque aussi que, ayant un potentiel zêta plus faible, la zone d'instabilité du ZnO dans ces conditions testées correspond à toute la plage de pH. Donc, si le pH est fixé entre 7,5 et 9,5 dans les formulations de revêtements aqueux, les NP vont s'agréger.

3.2.5. Conclusion

Les observations en sédimentation, absorption UV-visible, DLS ainsi que les mesures de potentiel zêta montrent qu'il est possible, dans des solutions aqueuses de 10 mM de NaCl, d'obtenir des dispersions de NP d'Al₂O₃ relativement stables à pH inférieur à 8 et supérieur à 10. Par contre, la plage de pH entre 8 et 10 correspond à une zone d'instabilité pour Al₂O₃, en milieux aqueux. Dans le cas de ZnO, le potentiel zêta est inférieur à |20|mV sur toute la plage de pH testée. Dans ces conditions, la force de répulsion électrostatique entre les particules est donc insuffisante pour maintenir une dispersion adéquate des NP.

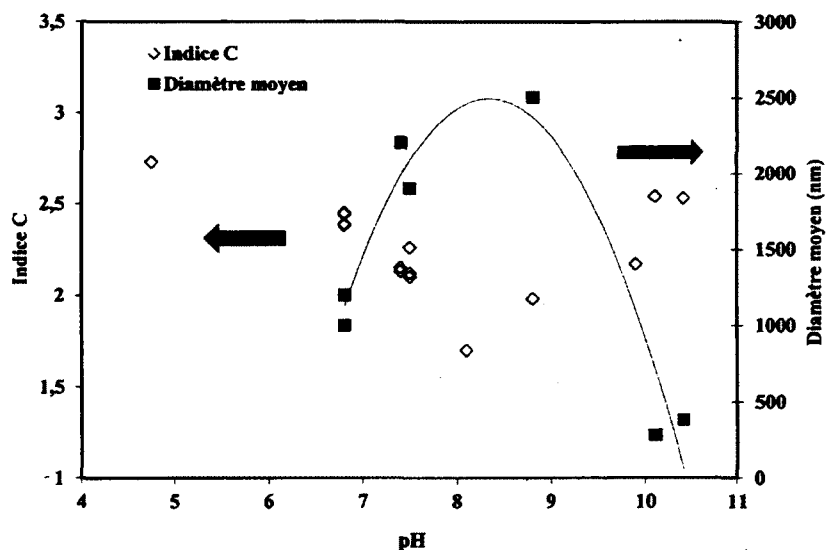


Figure 22. Indice UV-Vis et diamètre moyen (par DLS) d' Al_2O_3 en fonction du pH (homogénéisation 15min, intensité 40 %), mesuré sur BI-200SM.

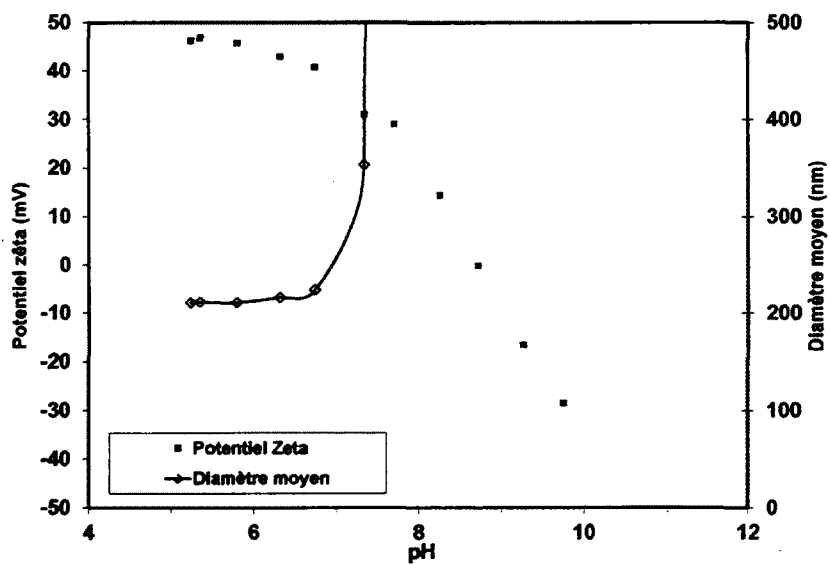


Figure 23. Potentiel zêta et diamètre moyen selon le pH de Al_2O_3 1,0% (m/m) dans NaCl 10 mM, mesuré sur Zêtasizer Nano ZS.

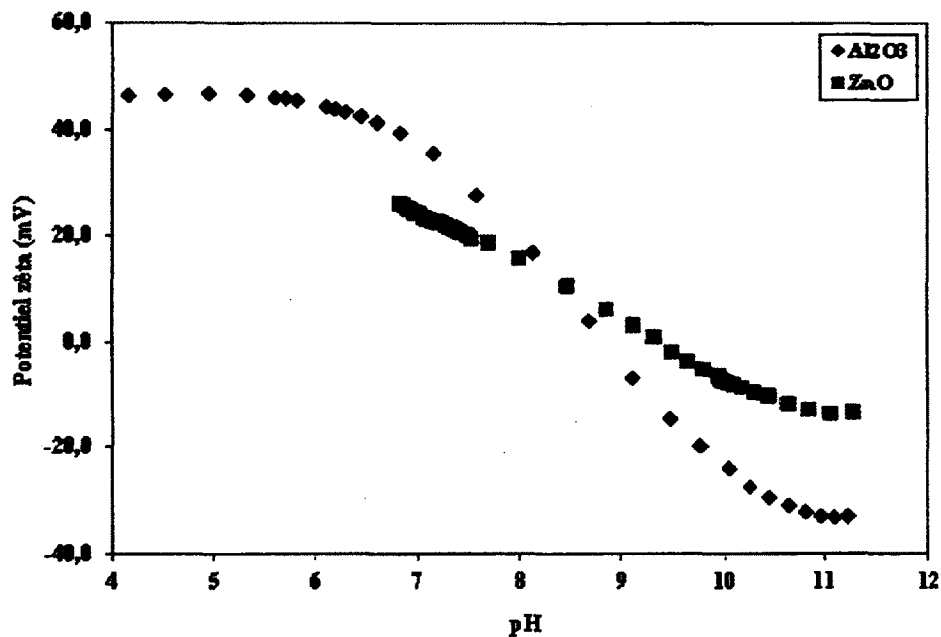


Figure 24. Influence du pH sur le potentiel zêta pour Al₂O₃ et ZnO (1,0% (m/m), 10mM NaCl

La diminution de cette force provoque une agrégation rapide, voir même instantanée, des particules d'Al₂O₃ et de ZnO (observé par absorption UV-visible). Ce comportement représente un obstacle majeur pour leur utilisation dans des formulations de revêtements à base d'eau où le pH des dispersions de résine utilisées est dans cette plage de pH de 8 à 10. L'ajout d'additifs afin de maintenir une force de répulsion suffisante (par effet électrostatique ou stérique) entre les NP devra donc être envisagé afin de résoudre ce problème.

3.3. Influence des espèces ioniques en solution

Outre le pH, la présence d'espèces ioniques en solution peut avoir un impact sur la stabilité d'une dispersion colloïdale, en modifiant la portée des potentiels électrostatiques agissant entre les particules. L'influence de leur concentration et de leur nature a été évaluée par observation de sédimentation en fonction du temps et par mesure de potentiel zêta des suspensions de NP d'Al₂O₃.

3.3.1. Conductivité / Concentration

L'effet des ions en solution sur les dispersions de NP d' Al_2O_3 à 1,0% (m/m) a été évalué en dispersant les NP dans l'eau et en solution de différentes concentrations de NaCl, sans ajustement de pH (Figure 25). Après une journée, les NP dispersées dans des solutions contenant plus de 50 mM de NaCl avaient floculé; à ce point, la concentration critique de coagulation semble être dépassée. On remarque également une augmentation du pH des suspensions de NP lorsque la concentration de NaCl augmente (Figure 26); cette observation peut s'expliquer par l'adsorption d'ions Cl^- sur les NP et le relargage d'ions OH^- dans la solution. Cette seule augmentation du pH n'est cependant pas suffisante pour expliquer la déstabilisation des suspensions puisque le potentiel zêta observé dans ces dispersions est encore supérieur à 30 à pH 7.



Figure 25. Al_2O_3 1,0 % m/m en présence de NaCl entre 0 et 500 mM, observation après 1j.

En diminuant la portée de l'énergie de répulsion électrostatique (longueur de Debye), une concentration trop élevée en ions dissous a un impact négatif sur la stabilité des suspensions de NP. Par contre, pour des formulations de peinture et de vernis ayant une conductivité variant de 1,5 à 2,5 mS/cm, il devrait être possible de maintenir les NP d' Al_2O_3 bien dispersées, la conductivité de la suspension à 20 mM de NaCl étant d'environ 2,2 mS/cm (Figure 27).

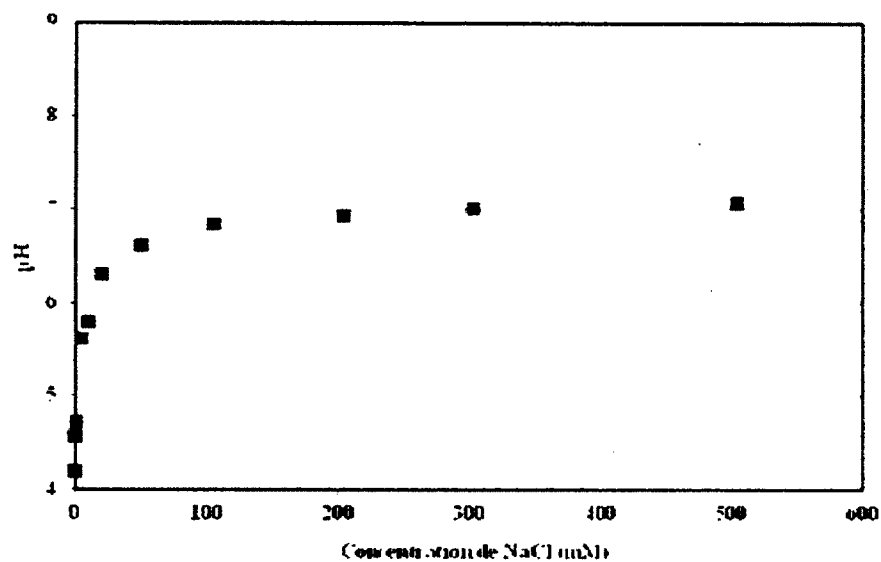


Figure 26. Effet du NaCl dissout sur le pH d'une dispersion de NP d' Al_2O_3 1,0 % m/m dans l'eau

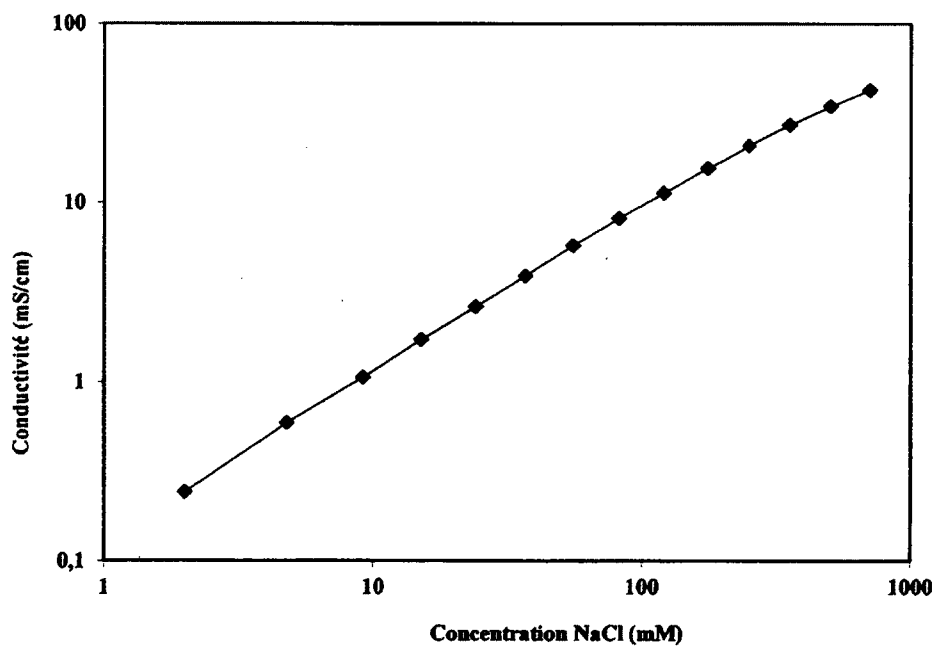


Figure 27. Effet de l'ajout de NaCl sur la conductivité d'une suspension d' Al_2O_3 dans l'eau

3.3.2. Nature des ions

L'influence de la nature des ions a également été étudiée en examinant les variations du potentiel zêta des particules de différents électrolytes. On ne remarque pas de différence majeure lors du titrage potentiométrique de suspensions d' Al_2O_3 1,0 % (m/m) en présence des sels monovalents testés à 1,0M (Figure 28). On remarque par contre un effet très important des ions divalents (Ca^{2+} et SO_4^{2-}) sur le potentiel zêta, en raison de leur adsorption beaucoup plus forte sur les NP. On remarque ainsi que les ions Ca^{2+} permettent de maintenir un potentiel zêta positif même à pH basique; de même, les ions SO_4^{2-} permettent de maintenir le potentiel zêta négatif sur un domaine de pH plus étendu. De ces observations, on peut prévoir que, dans une formulation où les gouttelettes de latex sont chargées négativement, une concentration élevée d'ions multivalents positifs aura un effet néfaste sur la stabilité de la formulation.

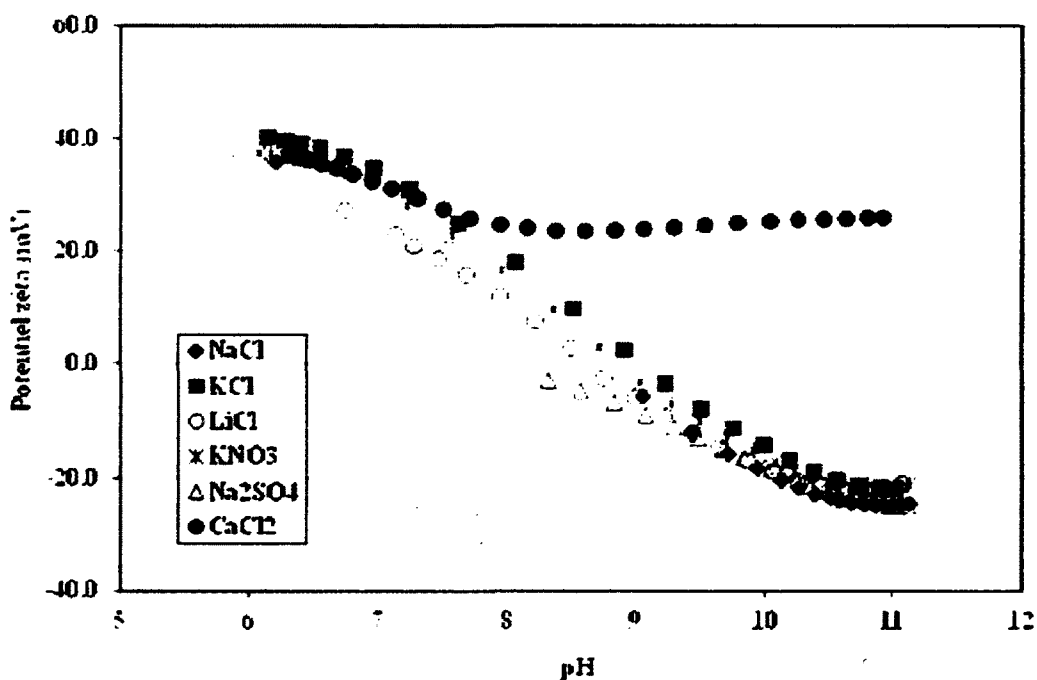


Figure 28. Influence du pH sur le potentiel zêta pour 6 suspensions de NP d' Al_2O_3 1,0 % (m/m) contenant différents électrolytes à 1 M.

3.3.3. Conclusion

Ces résultats sur l'influence du pH et des électrolytes sur la stabilité des dispersions définissent certaines des conditions favorables à l'obtention de dispersions stables de NP. De nos observations, il semble évident que la charge en sels dissous de l'eau utilisée pour la formulation de revêtements aqueux peut avoir une influence négative sur la stabilité de la dispersion. La présence d'électrolytes influence également le domaine de pH pour lequel une dispersion sera stable. Ainsi, toutes les composantes d'une formulation pouvant contribuer à augmenter la charge ionique de la formulation doivent être prises en compte. Finalement, l'utilisation d'eau dure pour la formulation d'un revêtement aqueux serait déconseillée pour les mêmes raisons.

3.4. Effet des dispersants

Comme il a été possible de constater dans les sections précédentes, la plage de pH et la présence de sels dissous dans le milieu de dispersion d'une formulation aqueuse peuvent provoquer l'aggrégation des NP utilisées. Afin de pouvoir travailler dans ces conditions imposées (pH 8 et conductivité de 1 mS/cm), l'utilisation de dispersants devient inévitable.

Dans cette section, nous examinerons l'effet de différents types de dispersants sur la dispersion de NP, ainsi que l'effet de la concentration de ces dispersants. Une attention particulière sera ensuite accordée à la dispersion de NP d' Al_2O_3 avec le polyacrylate de sodium de 2100 g/mol, ce dernier ayant été identifié comme dispersant de référence ou modèle. Finalement, une synthèse des résultats obtenus avec plusieurs dispersants testés avec ou sans contrôle du pH sur Al_2O_3 et ZnO sera présentée.

3.4.1. Nature des dispersants

Afin d'obtenir des dispersions stables dans les conditions dictées par les paramètres physico-chimiques des formulations de peintures et de vernis suggérées, plusieurs dispersants ont été évalués en présence de NP d' Al_2O_3 et de ZnO. Ces dispersants, qu'ils soient moléculaires

(petites molécules mono- ou poly-fonctionnalisées) ou polymériques peuvent être classés en trois grandes familles : anioniques, cationiques et non-ioniques. Divers candidats issus de ces trois familles de dispersants ont été étudiés, selon certaines des méthodes décrites ci-dessus pour l'évaluation de la stabilité, principalement le potentiel zêta des particules et leur sédimentation. Certains résultats de potentiel zêta obtenus avec quelques dispersants à différentes concentrations sont rapportés à la figure 29. On observe que les polymères anioniques donnent aux particules un caractère négatif en s'adsorbant à leur surface, tandis que les cationiques produisent un effet contraire. Dans le cas illustré, le polymère non ionique (Disperbyk 190) n'a pas d'effet important sur le potentiel zêta, comme on pouvait s'y attendre. Ce polymère est en fait un copolymère neutre de haute masse moléculaire, fonctionnant principalement par répulsion stérique dans le cas de pigments organiques, mais il n'a pas démontré d'efficacité pour la dispersion des NP d' Al_2O_3 et de ZnO dans l'eau (cote sédimentation $1_j = 1$, indice C initial = 1,97).

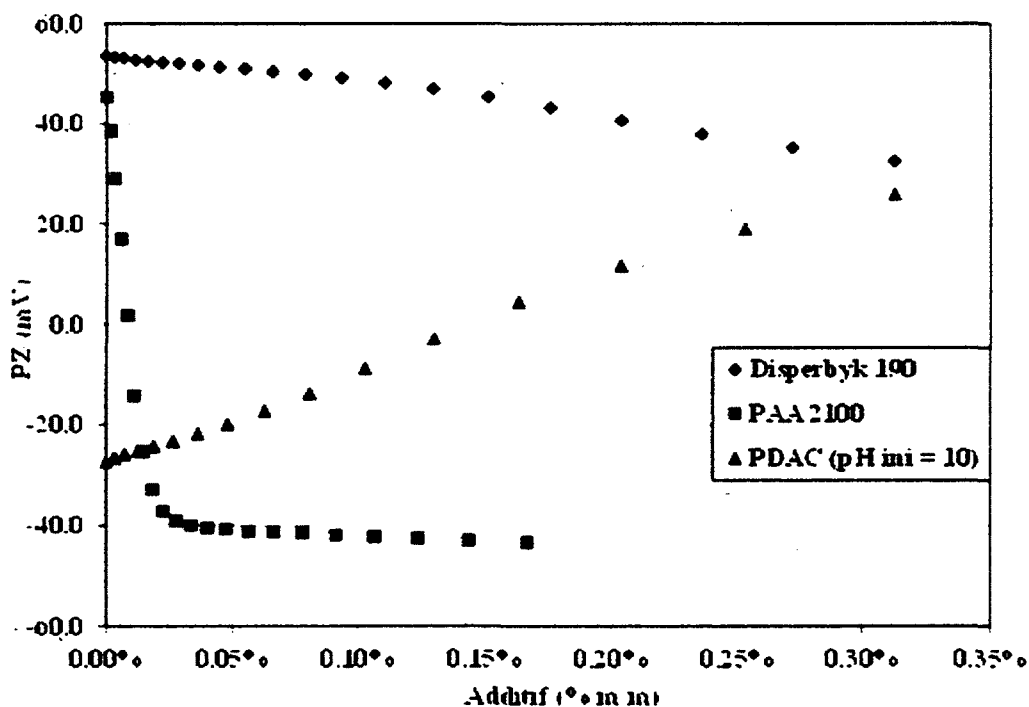


Figure 29. Effet de différents dispersants typiques sur le potentiel zêta, Alumine 1,0 % (m/m). PAA 2100 (anionique), PDAC (cationique), Disperbyk 190 (non-ionique).

La plupart des dispersants testés subséquemment dans cette étude étaient de nature anionique pour deux raisons, soit la grande variété de ce genre de dispersants disponibles commercialement, ainsi que pour leur efficacité et leur compatibilité avec les dispersions de résines envisagées. Certains de ces dispersants polymériques, ceux identifiés par des codes numériques, sont des produits expérimentaux synthétisés par le laboratoire du collaborateur industriel à ce projet, Produits Chimiques Handy Ltée, Montréal. Dans ces cas, seules la composition générique des produits et leur masse molaire approximative nous étaient connues.

3.4.2. Concentration en dispersant

Le dosage du dispersant, relativement à la quantité de NP à disperser, est également une variable importante, puisque l'ajout d'une quantité insuffisante de dispersant peut avoir un effet déstabilisant pour une dispersion colloïdale. En effet, on remarque sur la figure 29 que l'ajout de 0.01% (m/m) de PAA 2100 amène le potentiel zêta près de zéro. Dans ces conditions, on pourrait rejeter un dispersant pouvant être très efficace s'il était utilisé à une bonne concentration. Par ailleurs, une concentration trop élevée en dispersant peut également avoir un effet déstabilisant, par effet de déplétion ou simplement par augmentation de la force ionique comme cela est observé pour PDAC entre 0.15% et 0.20%.

3.4.3. Dispersant de référence ou modèle – PAA 2100

Les dispersants de la famille des polyacrylates alcalins sont largement utilisés dans plusieurs formulations et procédés industriels, principalement pour leur efficacité en regard de leur coût. Un dispersant de référence (ou modèle) a été choisi dans cette famille afin de valider certaines des méthodologies développées : il s'agit du polyacrylate de sodium (PAA) dont la structure est représentée à la figure 30. Sa masse molaire est de 2100 g/mol et sa polydispersité (ratio M_w/M_n) est de 1,6. Une dispersion de NP d' Al_2O_3 à 1,0 % (m/m) a donc été titrée directement avec une solution aqueuse de PAA en suivant le potentiel zêta sur le zétamètre. Sur la figure 31, on observe que le potentiel zêta varie rapidement atteignant un plateau à -41 mV; ceci correspond au dosage optimal de PAA (environ 0,05% (m/m) vs le milieu, ou 5% (m/m) vs

Al₂O₃). Rien ne sert d'utiliser un dosage plus important en dispersant puisque le potentiel zêta ne bouge pratiquement plus au-delà de ce point. Le coût en dispersant est ainsi gardé au minimum tout en limitant certains problèmes potentiels dus à un dosage trop élevé.

Figure 30. Structure du polyacrylate de sodium

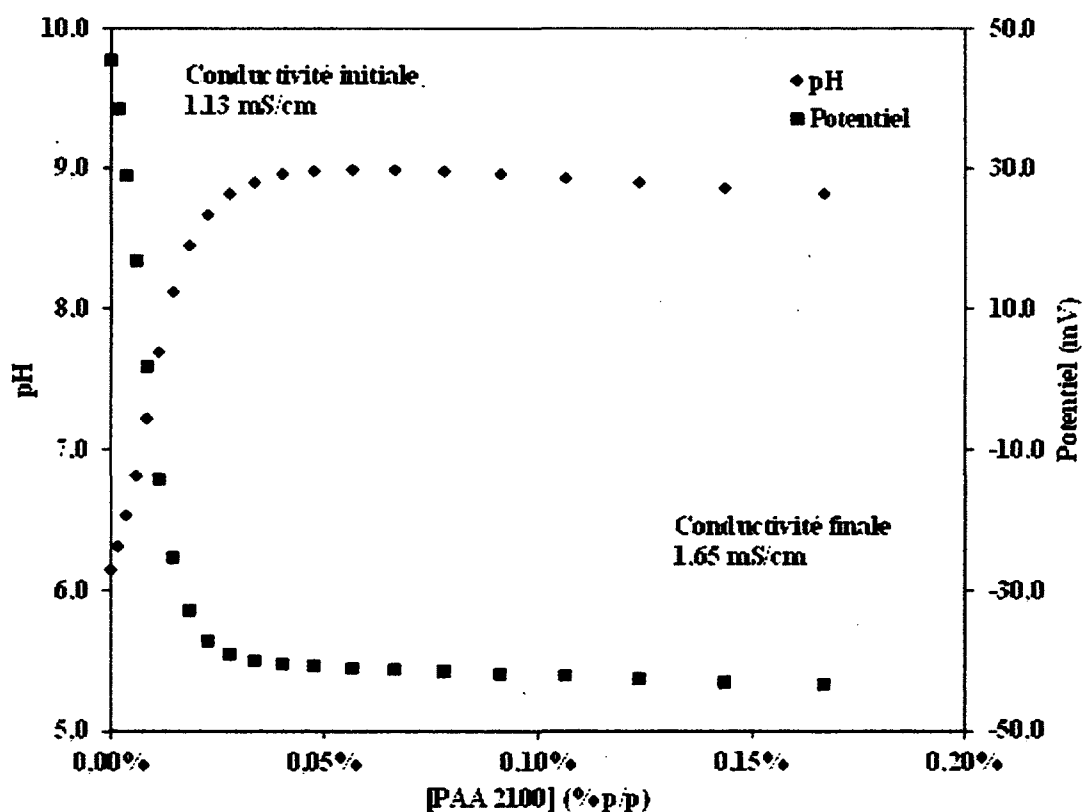


Figure 31. Titration alumine 1,0% (m/m) dans NaCl 10 mM par PAA 2100, effet sur le pH et le potentiel zêta.

On observe également que le pH de la dispersion, initialement à pH 6,1, se stabilise autour de pH 9 avec l'ajout du dispersant, en raison du relargage d'ions OH^- suite à l'adsorption des groupements $-\text{COO}^-$ de PAA. Il s'agit du même comportement que lors de l'adsorption des ions SO_4^{2-} ou Cl^- discuté antérieurement. La conductivité, quant à elle, augmente linéairement avec l'ajout du dispersant, passant de 1,13 à 1,65 mS/cm pour le dernier point à 0,17% de PAA, avec 1,30 mS/cm au début du plateau (Figure 32).

En plus d'obtenir le dosage optimal, les valeurs observées du potentiel zêta et les données de pH permettent de vérifier la compatibilité du PAA avec des dispersions aqueuses de résines ou des formulations aqueuses déjà existantes. Sans être une garantie de succès, la probabilité d'obtenir une formulation stable est meilleure si la dispersion d' Al_2O_3 et la formulation finale ont des valeurs de pH et de conductivité très similaires. La comparaison des courbes de titrage de différents dispersants peut également aider à sélectionner un dispersant plutôt qu'un autre (Figure 33). Le potentiel zêta au plateau est le même pour les deux dispersants, mais le pH du PAA est de 9,0 et celui du 26TI187 est de 9,5.

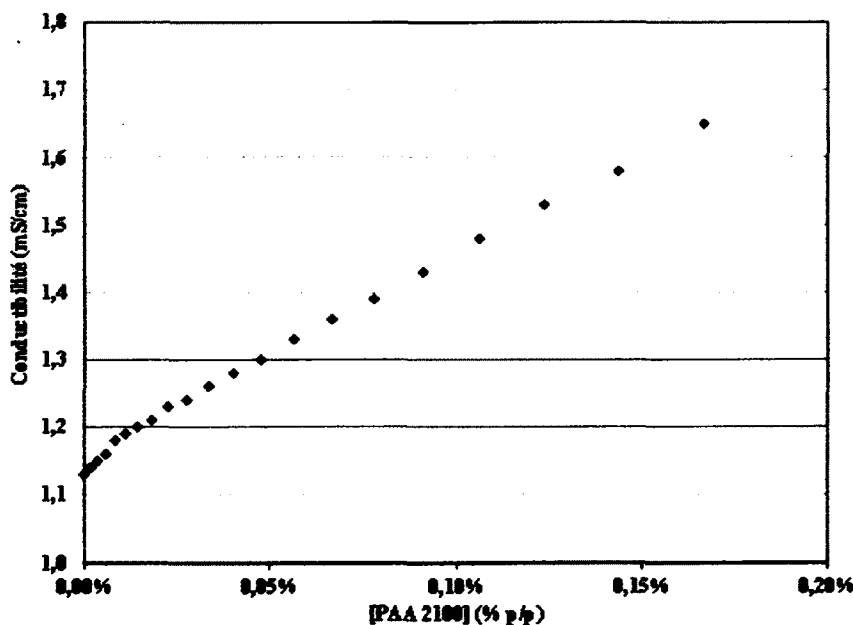


Figure 32. Effet sur la conductivité de PAA 2100 sur Al_2O_3 1,0% (m/m) dans NaCl 10 mM

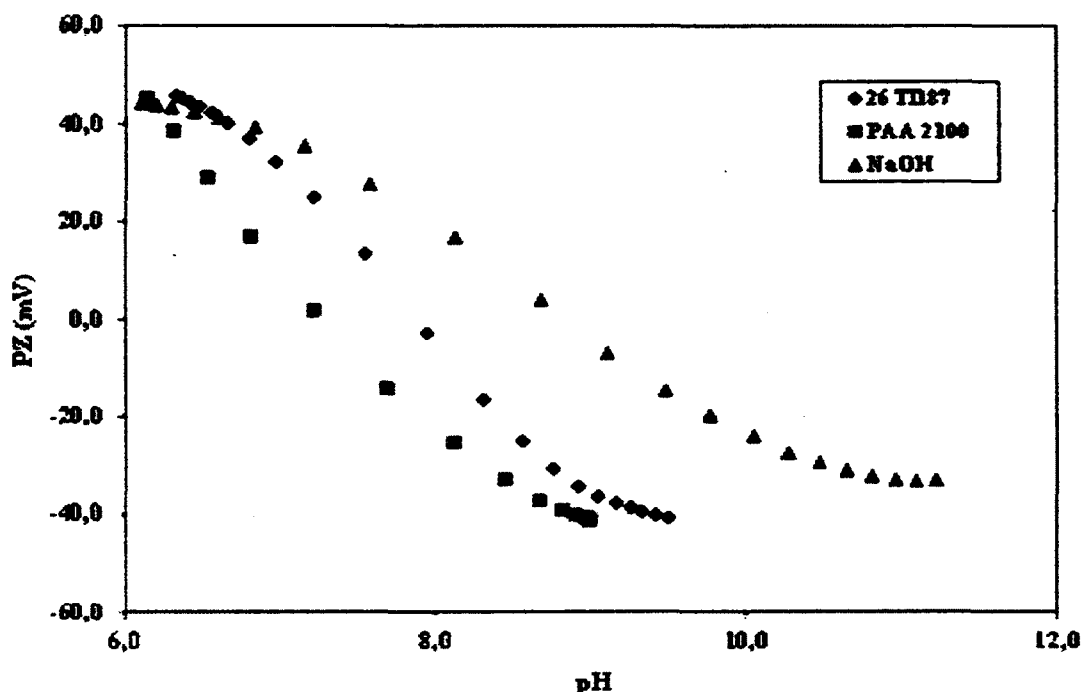


Figure 33. Effet sur le potentiel zêta et le pH de l'ajout de a) 26TI187, b) PAA 2100 et c) NaOH sur Al_2O_3 1,0 % (m/m) dans NaCl 10 mM

Afin de vérifier la pertinence des résultats obtenus par titrage avec le dispersant, des suspensions d' Al_2O_3 1,0 % (m/m) à 6 différentes concentrations de PAA ont été caractérisées par suivi de la sédimentation. Les observations à un jour et sept jours sont illustrées à la figure 34. On remarque que pour les deux concentrations les plus élevées, à 0,05% et à 0,08% (m/m), les suspensions restent stables, tout comme pour Al_2O_3 sans dispersant en raison de son pH légèrement acide (~6). On remarque que le potentiel zêta correspondant à ces trois dispersions est autour de |40| mV (Tableau 12). Par ailleurs, aux concentrations inférieures au plateau, on observe plutôt une déstabilisation du système. Le cas du tube D est intéressant, car il se situe tout juste sous le plateau de la figure 31; malgré le potentiel zêta mesuré de -39,3 mV, lequel devrait être suffisant pour assurer une bonne répulsion électrostatique et maintenir les NP distantes les unes des autres, il y a sédimentation à 7 jours. Pour des concentrations très limitées en dispersant, il semble y avoir un mécanisme d'adsorption-désorption du dispersant ayant comme résultat une déstabilisation lente du système.

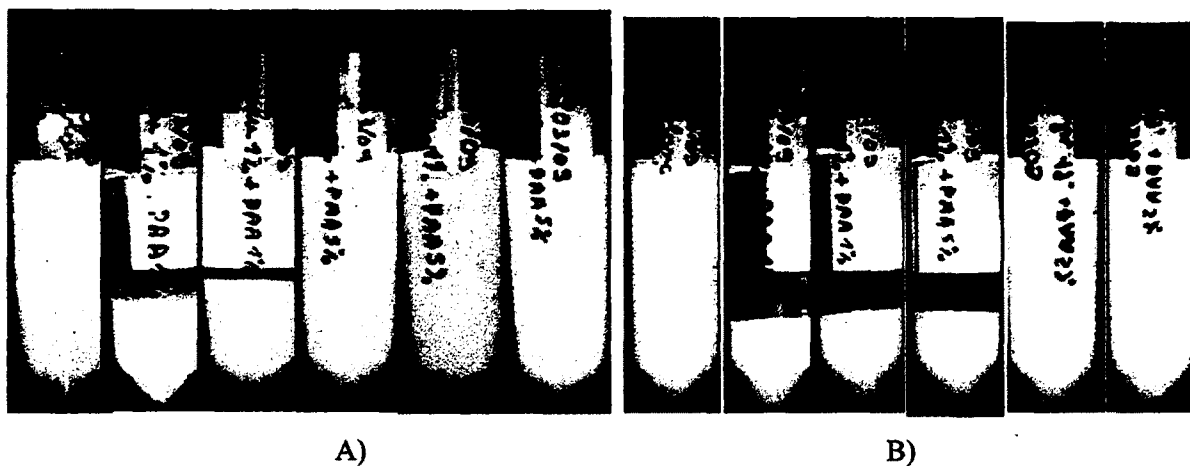


Figure 34. Suivi de sédimentation de l'alumine avec PAA après A) 1 jour et B) 7 jours

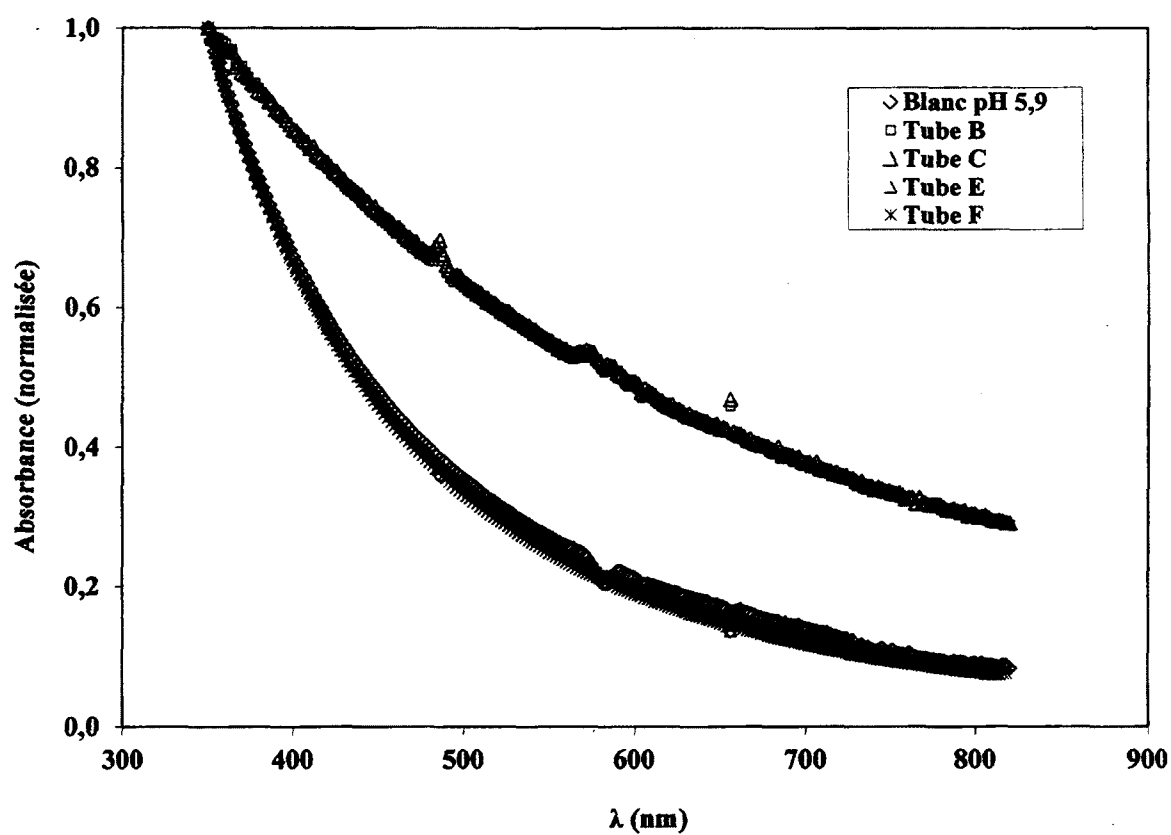


Figure 35. Absorption UV-Vis des échantillons de la figure 35A

Les résultats de sédimentation sont également corroborés par les données d'absorption UV-Visible (Figure 35) et les indices C qui en sont extraits. On observe une augmentation de l'absorption aux longueurs d'ondes dans le domaine du visible pour les dispersions d' Al_2O_3 ayant une concentration de 0,5% et de 1,3% (m/m) de PAA vs la masse des NP. Ceci signale la présence croissante d'agrégats de plus grande taille. Les indices C obtenus pour ces concentrations de dispersants nous confirment que les dispersions sont complètement déstabilisées (Tableau 14).

Sur la foi de ces résultats, le PAA testé semble être très efficace comme dispersant pour les NP d' Al_2O_3 , si toutefois le dosage est adéquat. En effet, pour des concentrations supérieures à 0,05% (m/m), on obtient des indices de stabilité supérieurs à 2,9 et des valeurs de potentiel zêta supérieures à $|40|$ mV. Il est également intéressant de noter que le pH de ces dispersions se trouve entre 8,5 et 9,0, pH très similaire à certaines dispersions aqueuses de résines. De plus, les résultats d'indice C ainsi que les observations de sédimentation démontrent une stabilité intéressante sur une période de 28 jours.

Tableau 14. Résumé des résultats du PAA sur Al_2O_3 1,0% dans NaCl 10mM

% (m/m) PAA (vs masse Al_2O_3)	Zêtaprobe		Sédimentation (cote)			Indice C		
	pH	PZ	Ini.	7 j	28 j	Ini.	7 j	28 j
0	5,9	41,7	5	4	3	3,03	3,02	2,95
0,5	6,4	13,3	5	2	1	1,61	ag	ag
1,3	7,4	-23,8	5	2	1	1,58	ag	ag
2,6	8,2	-39,3	5	2	1	nd	ag	ag
5,1	8,5	-41,0	5	5	3	3,04	3,09	3,04
8,0	8,8	-41,5	5	5	3	3,06	3,11	3,12

ag : agrégé; nd : non disponible

3.4.4. Dispersants testés

Dans le cadre de notre étude, l'efficacité de plusieurs dispersants a été évaluée sur les NP d' Al_2O_3 et de ZnO sous diverses conditions, utilisant les méthodes élaborées antérieurement. Une première série d'essais a été effectuée sur des dispersions de ZnO pour lesquelles le pH n'était pas contrôlé. Pour une deuxième série de tests, Al_2O_3 a été utilisée toujours sans contrôle du pH et finalement, une troisième série a été faite sur Al_2O_3 avec un pH contrôlé à $8,0 \pm 0,3$. Dans les tableaux synthèses ci-dessous, nous regroupons les observations et résultats pour une grande variété de dispersants allant de polyélectrolytes (p.ex., phosphates) jusqu'à des dispersants polymériques commerciaux.

3.4.4.1. Dispersion de ZnO (pH non contrôlé)

Plusieurs dispersants commerciaux ont été testés à différentes concentrations, déterminées préalablement par titrage de ces derniers par zétamètre, sur des dispersions de ZnO à 1,0% (m/m). Les concentrations présentées au Tableau 15 sont les concentrations optimales pour obtenir la plus grande stabilité possible dans les conditions testées. Sont aussi inscrits dans ce tableau les valeurs de pH initiales, le potentiel zêta ainsi que les cotes de sédimentation de 1 jour à 28 jours.

On remarque premièrement que le pH, initialement de $7,0 \pm 0,3$ pour les dispersions de ZnO sans dispersant, tend à augmenter avec l'ajout de la majorité des dispersants, ce qui est un signe de leur adsorption efficace sur ces NP. On remarque également que le potentiel zêta est très négatif, allant jusqu'à -65,7 mV pour le PAA 2100. Malgré tout, cette contribution électrostatique répulsive ne semble pas suffisante pour obtenir des dispersions stables. En effet, aucun des dispersants testés ne s'est avéré efficace après 28 jours. Après 14 jours, seuls le PAA2100, le DDBS et le Belclene 200 ont montré une efficacité acceptable (cote de sédimentation de 3 ou plus). Bien que l'efficacité à court terme des dispersants ait été démontrée, comparativement à une dispersion sans dispersants, il reste encore du chemin à faire afin que les dispersions de NP de ZnO soient stables assez longtemps pour une utilisation industrielle. La densité de ZnO plus

élevé que celle d' Al_2O_3 , de même que le diamètre plus grand des NP de ZnO font en sorte que les particules de ZnO sédimentent plus rapidement si la stabilité des dispersions n'est pas optimale. De plus, la constante d'Hamaker plus élevée pour ZnO rend ces NP plus sujettes à l'aggrégation.

Tableau 15. Efficacité de dispersants sur dispersions de ZnO à 1,0% m/m

Dispersant	% (m/m) vs masse ZnO	pH i	pZ i	Cote de sédimentation				
	$\pm 0,01$ (0,1 [*])	$\pm 0,01$	$\pm 0,1$	1j	3j	7j	14j	28j
Contrôle		7,23	3,3	1	1	1	1	1
24TI85	1,97	8,29	-50,9	3	3	1	1	1
24TI99	5,51	8,75	-58,6	4	4	2	2	1
24TI105	4,44	8,37	-56,0	4	4	2	1	1
24TI151	1,87	7,44	-47,5	4	3	3	1	1
24TI153	4,83	7,81	-58,0	4	4	4	3	1
24TI157	4,33	7,81	-57,4	4	4	2	2	1
24TI161	3,30	7,85	-48,0	4	4	2	2	1
24TI177	11,9 [*]	7,64	n.d.	4	3	2	1	1
Aquatreat AR540	2,77	7,16	-57,5	4	3	1	1	1
Belclene 200	nd	6,87	-34,9	4	4	4	3	1
DDBS	25,0[*]	8,15	-43,1	4	4	4	4	2
PAA 2100	6,30	8,90	-65,7	4	3	3	3	2
PAA 20000	5,01	8,89	-50,5	4	4	2	1	1
PNS	2,51	7,39	-47,7	3	3	3	2	1

3.4.4.2. Dispersion d'Al₂O₃ (pH non contrôlé)

Quatre dispersants commerciaux ont été testés sommairement sur des dispersions d'Al₂O₃ sans que le pH soit ajusté par la suite. Nous reportons au Tableau 16 les résultats obtenus à deux concentrations pour chaque dispersant. Le premier point rapporté correspond au début du plateau de potentiel zêta dans la courbe de titrage.

Rappelons que le contrôle sans dispersant est relativement stable en raison de son pH de 5,95; en milieu acide les forces électrostatiques répulsives étant suffisamment élevées pour éviter l'aggrégation des NP (potentiel zêta de +42,7 mV). Sans contrôle du pH, on remarque que pour trois de ces quatre dispersants, le pH se retrouve entre 8,25 et 8,75, ce qui est assez compatible avec le pH de plusieurs formulations aqueuses. Le potentiel zêta se retrouve également en territoire négatif en raison du caractère anionique des dispersants, ce qui favorise la dispersion. Le pH des dispersions ayant l'Aquatreat AR540 comme dispersant a, quant à lui, demeuré voisin de 5, même s'il abaisse le potentiel zêta en territoire négatif. De ce fait, il s'est avéré de loin le dispersant le plus efficace (bien que le pH acide soit généralement incompatible avec les résines aqueuses).

Comme avec le ZnO, le PAA 2100 semble être un dispersant efficace pour l'Al₂O₃. Le HMP et le DDBS, à la concentration la plus élevée étudiée, démontrent également une bonne efficacité. Bien que les résultats des dispersions avec le PAA, le DDBS et le HMP ne soient pas (ou légèrement) supérieurs à ceux du contrôle sans dispersant, le fait d'obtenir une bonne stabilité à un pH près des dispersions de résines augmente les probabilités d'obtenir une formulation de revêtement stable.

3.4.4.3. Dispersion d'Al₂O₃ (pH contrôlé à 8,0 ± 0,3)

Plusieurs dispersants commerciaux et expérimentaux ont également été testés sur des dispersions d'Al₂O₃ en ajustant le pH à 8,0 ± 0,3 après l'ajout de dispersant, de façon à mieux reproduire les conditions souhaitées dans les résines aqueuses. Les résultats présentés dans le Tableau 17 correspondent aux concentrations où débute le plateau négatif de potentiel zêta. Sont inscrits

dans ce tableau les valeurs de pH initiales et après 84 jours, le potentiel zêta, les indices C initiaux et après 7 jours, de même que les cotes de sédimentation de 1 à 70 jours. Contrairement aux résultats observés pour le ZnO, plusieurs dispersants conservent une efficacité même au-delà de 70 jours.

Tableau 16. Efficacité de dispersants sur dispersions d'alumine 1,0% m/m

Dispersant	Concentration % m/m	pH i	pZ i	C ini	Cote de sédimentation				
	±0,01	±0,01	±0,1	±0,01	1j	3j	7j	14j	28j
Contrôle	0	5,95	42,7	3,19	4	4	4	4	3
Aquatreat AR540	1,18	5,03	-38,4	3,12	5	5	5	5	5
	1,76	5,18	-44,2	3,14	5	5	5	5	5
DDBS	5,01	8,25	-33,9	3,03	2	1	1	1	1
	10,01	8,25	-59,6	3,22	4	4	4	4	3
PAA 2100	5,05	8,54	-41,0	nd	5	5	5	4	3
	8,01	8,75	-41,5	3,06	5	5	5	4	3
HMP	2,51	8,38	-39,0	3,00	3	3	3	3	2
	5,01	8,36	-39,4	3,03	4	4	4	4	3

Parmi les dispersants les plus performants (sur la base des cotes de sédimentation et des indices C en fonction du temps), on retrouve les produits Desquest 2000 et 7000, soit un triphosphonate et un tricarboxylate. Ces petites molécules hautement chargées ont l'avantage de s'adsorber fortement sur Al_2O_3 sans créer de pontage entre les particules. Un autre tricarboxylate, l'Aluminon, montre également une certaine efficacité après 70 jours, avec un indice C de 2,99 initialement et de 3,16 après 7 jours.

Tableau 17. Efficacité de dispersants sur une suspension 1,0% m/m d'alumine (5% dispersant/alumine)

Dispersant	pH i	pH (84j)	pZ	C _{initial}	C7j	Cote de sédimentation			
	±0,01	±0,01	±0,01	±0,01	±0,01	1j	7j	28j	70j
Contrôle									
PAA2100	8,06	ND	-35,77	2,96	3,07	5	3,5	3	2
PAA6000	8,11	ND	-36,44	2,83	2,95	5	3,5	2	2
PAA20000	8,23	ND	-37,05	2,84	2,88	5	3,5	2	2
PAA140000	8,20	ND	-37,65	2,73	2,67	5	3,5	2	2
Aquatreat540	8,15	ND	-38,53	2,92	2,87	5	3,5	3	2
Beclene200	8,07	8,21	-35,44	3,00	2,67	5	4	2	1
PDAC	8,00	7,29	+28,08	1,77	1,95	2	1	1	1
Desquest2000	8,11	8,45	-35,27	2,92	2,91	5	3	3	3
Desquest7000	8,16	8,60	-36,57	2,93	2,95	5	3	3	3
Polymaleate	8,15	8,26	-36,51	2,84	2,53	4	2	1	1
Octyl SO4	8,00	7,38	ND	1,63	1,87	2	1	1	1
Octyl SO3	8,08	7,31	ND	1,57	1,60	1	1	1	1
Citrate 2H2O	8,19	8,71	-27,76	2,47	2,66	4	4	1	1
Gluconate	8,11	7,62	-4,05	1,62	1,62	1	1	1	1
Dodecyl COO	8,06	8,01	-19,31	1,09	1,03	2	2	2	1
Aluminon	8,05	7,91	-37,23	2,99	3,16	5	3	3	3
STPP	8,11	8,23	-36,84	2,81	2,88	5	3,5	3	3
HMP	8,17	8,72	-37,10	2,92	2,90	5	3,5	3	3
TSPP	8,15	8,73	-35,22	2,90	2,98	4	3	3	3
TSP	8,12	8,45	-9,49	1,45	1,54	2	2	1	1
24TI151	8,00	7,92	-37,70	2,83	2,85	4	4	3	3
24TI157	8,25	7,93	-36,26	2,87	2,89	5	4	3	3
16XF205_2	8,23	8,22	-13,50	2,81	2,82	5	3,5	3	3
29TI179	8,19	7,79	-36,80	2,91	2,76	5	3,5	3	3

Pour compléter cette liste, trois sels de phosphate ont également été très efficaces ainsi que quatre dispersants polymériques expérimentaux (24TI151, 24TI157, 29TI179 et 16XF205_2). Les indices C obtenus avec les dispersants s'étant montrés efficaces sont tous supérieurs à 2,80 tandis que les valeurs de potentiel zêta sont inférieures à -35 mV, à l'exception du 16XF205_2. Cette exception suggère que pour ce dispersant, le mécanisme de répulsion entre les particules repose sur des effets stériques plutôt qu'électrostatiques.

Un suivi de l'indice C pendant 70 jours a également été effectué avec ces dispersants (Figure 36 à 41). Les dispersions étant encore stables après 70 jours affichent des indices C supérieurs à 2,8. Sur la figure 37, on peut remarquer l'effet néfaste d'une augmentation de la masse molaire du PAA sur l'évolution de l'indice C en fonction du temps. En effet, à partir de 20 000g/mol, le PAA commence à être moins efficace.

Puisque le potentiel zêta reste stable peu importe la masse molaire des PAA, la variation de leur efficacité comme dispersant ne réside pas au niveau des forces électrostatiques. Cette variation est probablement due à des effets de pontage entre les NP lorsque la masse molaire des polymères est trop élevée. Nos résultats confirment donc qu'il y a une taille optimale de la molécule de dispersant selon la taille des NP et qu'il serait pertinent d'en tenir compte dans la recherche d'un dispersant «idéal».

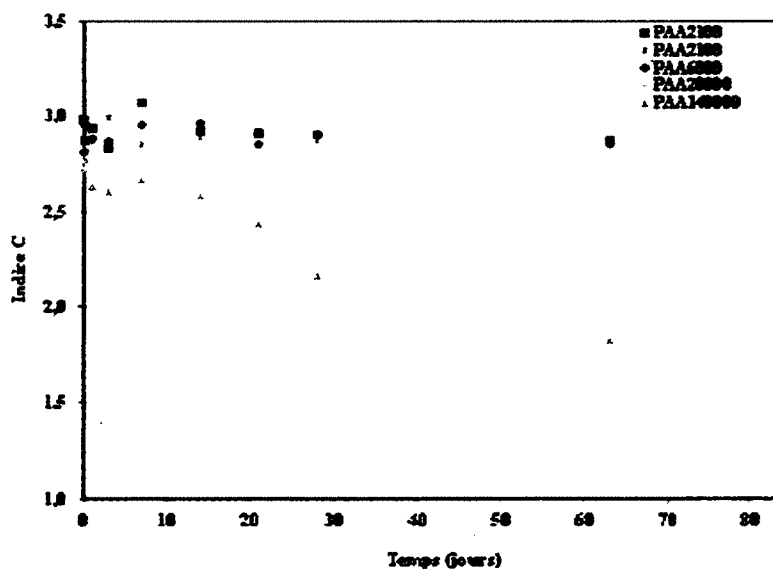


Figure 36. Indice C de dispersions d'Al₂O₃ 1,0% (m/m) sur 12 semaines avec 4 PAA de différentes masses moléculaires.

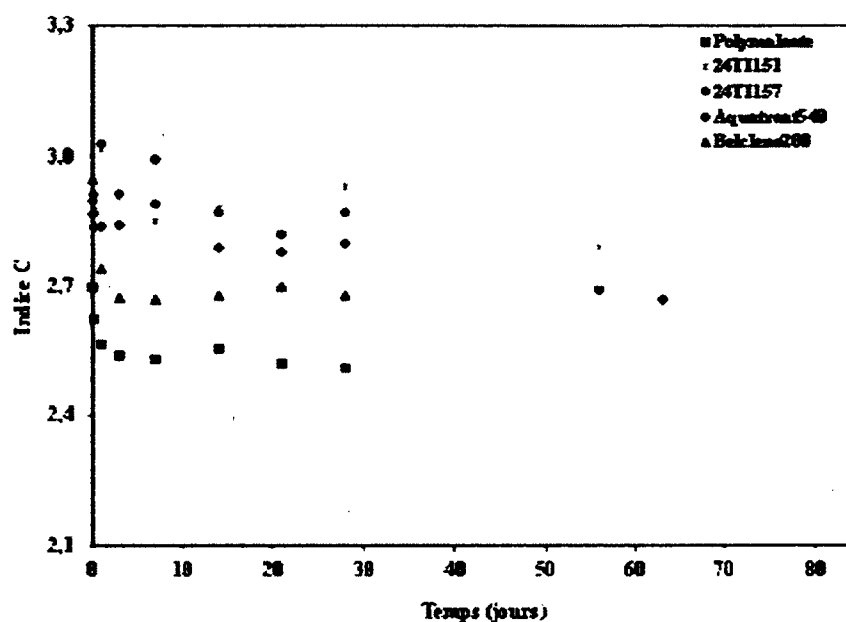


Figure 37. Indice C de dispersions d'Al₂O₃ 1,0% (m/m) sur 12 semaines avec dispersants du tableau 14 (1 de 4).

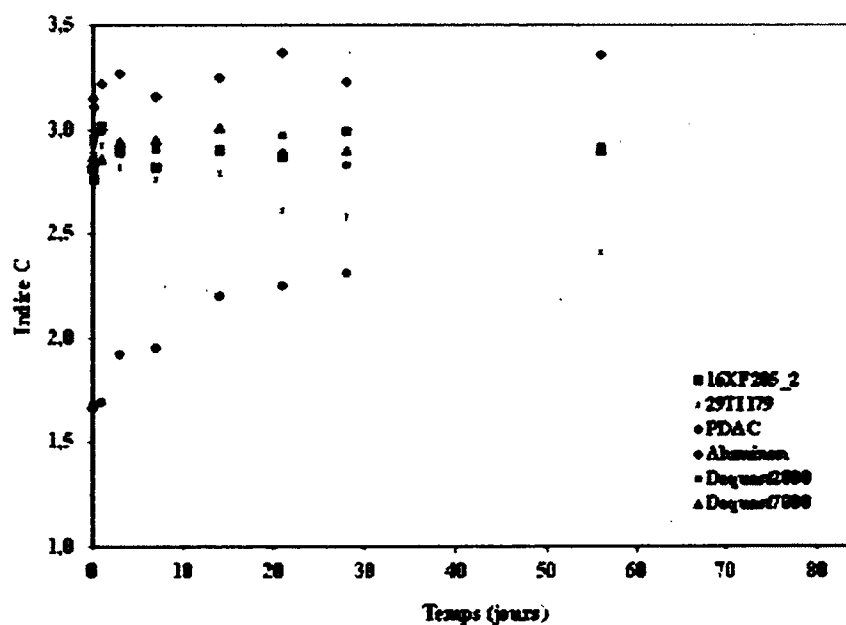


Figure 38. Indice C de dispersions d'Al₂O₃ 1,0% (m/m) sur 12 semaines avec dispersants du tableau 14 (2 de 4).

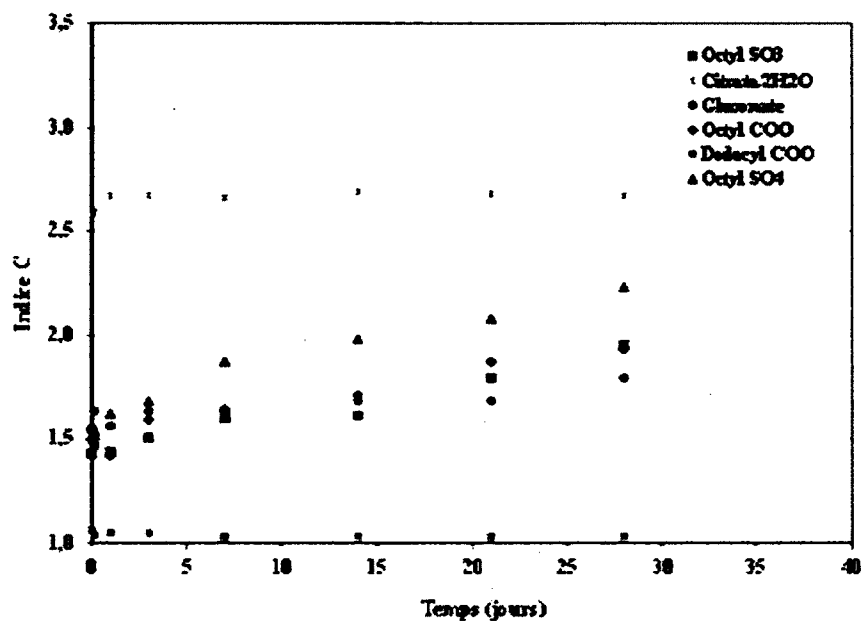


Figure 39. Indice C de dispersions d' Al_2O_3 1,0% (m/m) sur 12 semaines avec dispersants du tableau 14 (3 de 4).

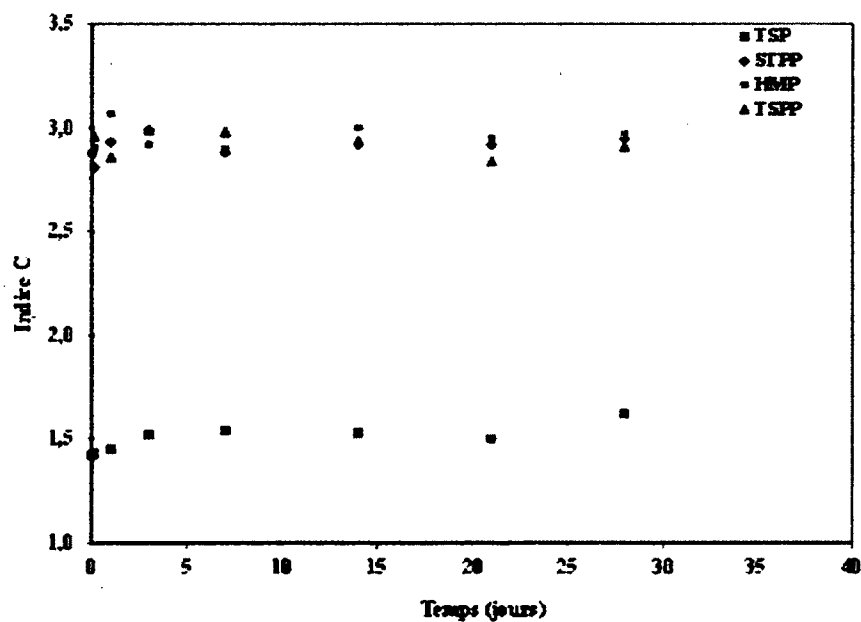


Figure 40. Indice C de dispersions d' Al_2O_3 1,0% (m/m) sur 12 semaines avec dispersants du tableau 14 (4 de 4).

CONCLUSION

Notre étude a d'abord permis d'élaborer un protocole relativement simple pour caractériser des dispersions de nanoparticules d'oxydes métalliques dans différents milieux. Ce protocole inclut: le suivi de sédimentation en fonction du temps, l'absorption UV-Vis menant à un indice de stabilité désigné «C», ainsi que la mesure de potentiel zêta. Les valeurs du potentiel zêta permettent d'anticiper la tendance à l'agrégation et l'absorption UV-Vis (indice C) permet d'observer directement la cinétique d'agrégation en fonction du temps. Les résultats obtenus des différentes approches sont complémentaires et cohérents. Par exemple, il a été démontré que les valeurs de l'indice C mesurées immédiatement après dispersion des NP concordaient avec les observations de la sédimentation sur plusieurs jours. Une autre méthode optique, la diffusion dynamique de la lumière, a également été et devrait être ajoutée aux autres techniques afin d'obtenir des informations directes au niveau de la courbe granulométrique des NP et des agrégats. Elle permettrait aussi de résoudre le problème des bandes d'absorption UV-Vis pour des substances comme ZnO et TiO₂ par l'utilisation d'un laser dont la longueur d'onde est à l'extérieur des bandes d'absorption des NP. Cette méthode facilitera également les études dans différents milieux et l'évaluation de l'efficacité de différentes familles de dispersants.

Les essais de dispersion de NP d'alumine dans différents solvants organiques ont montré que la stabilité des dispersions dépend des propriétés moléculaires et macroscopiques des solvants, les solvants polaires et protiques produisant les dispersions les plus stables. Dans les limites des résultats disponibles, la dispersion semble favorisée dans les milieux très polaires dont la tension de surface est la plus compatible avec l'énergie de surface des NP; l'ionisation de surface possible dans les solvants protiques contribue également à la stabilité des dispersions dans ces milieux.

L'influence de la méthode de dispersion, de la concentration en NP, du pH et de la force ionique sur la stabilité des dispersions de NP a également été démontrée. La sonification des dispersions de NP a donné de plus petits agrégats (indice C plus grand) d'Al₂O₃ que l'homogénéisation. Des

conditions idéales et limites ont été déterminées par les mesures effectuées. Le pH a un impact important sur la stabilité des NP car au point isoélectrique (pH 9,2 pour Al_2O_3 et 8,9 pour ZnO), il y a agrégation instantanée. Il a également été démontré qu'une force ionique trop importante déstabilise les NP; toutefois, pour une force ionique inférieure à 20 mM NaCl (correspondant à une conductivité de 2,2 mS/cm), les forces électrostatiques répulsives demeurent assez efficaces pour stabiliser les dispersions de NP d' Al_2O_3 .

L'efficacité d'un dispersant de référence, le PAA 2100, a été évaluée en fonction de la concentration sur des dispersions de 1,0% (m/m) d' Al_2O_3 nanométrique; la stabilité des dispersions a été suivie pendant un mois. Les dispersions contenant 5 et 8% (m/m) de PAA 2100 vs NP ont obtenu une cote de 5/5 après 7 jours et de 3/5 après 28 jours. La bonne performance de ces dispersions avait été prédite initialement par une mesure d'absorption UV-Vis ayant obtenu un indice C de 3,04. Par contre, une concentration insuffisante en dispersant a provoqué une déstabilisation des suspensions (cote de 2/5 et 1/5 après 7 jours et 28 jours, indice C inférieur à 2). Ces observations ont également été corroborées par les mesures de potentiel zêta.

Plusieurs dispersants polymériques expérimentaux fournis par nos partenaires industriels ont également été testés sans contrôler le pH pour Al_2O_3 et ZnO , et en contrôlant le pH pour Al_2O_3 . Pour ZnO , une amélioration de la stabilité des dispersions a été observée avec PAA 2100, Belclene 200 et DDBS. Ces dispersants ont permis d'obtenir des cotes de 3/5 et de 4/5 après 14 jours. Le pH augmentait pour les suspensions avec DDBS et PAA 2100 entre 8 et 9, pouvant les rendre compatibles avec les dispersions de résines utilisées dans cette plage de pH. Le Belclene 200, un acide polymaléique, a fait baisser le pH légèrement de 7,23 à 6,87. Son efficacité à pH entre 8 et 9 reste à confirmer.

Pour l'alumine à pH non contrôlé, quatre dispersants ont été testés, soit l'Aquatreat AR540, le PAA2100, le HMP et le DDBS. L'Aquatreat AR540 a permis d'obtenir un indice C supérieur à 3 ainsi qu'une cote de sédimentation de 5/5 pendant plus de 28 jours, mais avec un pH entre 5,0 et 5,2 (donc peu compatible avec l'application en résine aqueuse). Les trois autres dispersants ont permis d'obtenir des performances plus modestes (cote de 3/5 après 28 jours), mais ils ont l'avantage de donner un pH entre 8,2 et 8,8.

L'étude sur la dispersion de l'alumine a également été poursuivie avec une large gamme de dispersants (moléculaire et polymériques), mais cette fois en ajustant le pH à $8,0 \pm 0,3$. Dans ces conditions, l'Aluminon, les Desquest 2000 et 7000, ainsi que plusieurs phosphates, ont permis d'obtenir des cotes de sédimentation de 3/5 après plus de 70 jours. Ces résultats suggèrent que plusieurs de ces dispersants pourraient être avantageusement utilisés dans la formulation de revêtements à base de résines aqueuses.

L'ensemble des résultats présentés dans cette étude a démontré, à l'aide de protocoles relativement simples, qu'il est possible d'obtenir des suspensions de NP stables sur une période de plus de 70 jours pour Al_2O_3 et de 14 jours pour ZnO et ce, dans des conditions de pH et de force ionique similaires à celle de certaines dispersions de résines utilisées dans des formulations de revêtement pour le bois. Pour la suite du projet, il sera intéressant de pouvoir tester certains dispersants sur d'autres types de particules (nature chimique, taille, distribution granulométrique) afin de mieux comprendre le processus d'agrégation des NP. Il sera également intéressant de chercher à mieux comprendre les modes de fonctionnement des dispersants s'étant montrés efficaces afin d'éventuellement proposer des molécules spécifiquement adaptées aux types de particules utilisées.

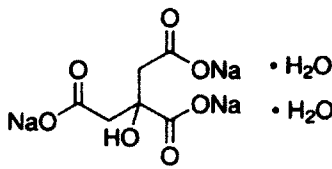
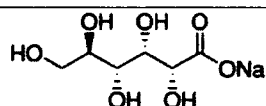
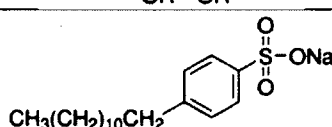
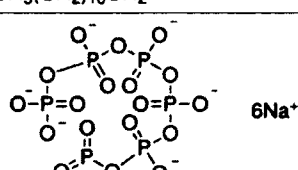
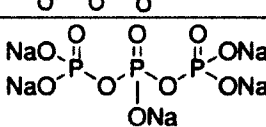
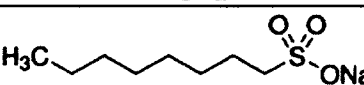
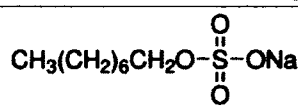
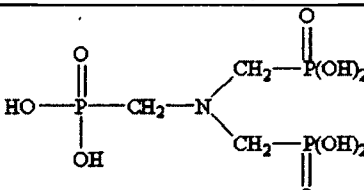
D'un point de vue pratique, les résultats obtenus sur des dispersions dans l'eau devront être évalués dans des formulations complètes afin de vérifier si les dispersants identifiés comme efficaces le sont toujours dans un milieu encore plus complexe. Certains dispersants pourraient avoir des effets sur les propriétés des formulations autres que sur la dispersion des NP (effet moussant, tension de surface, rhéologie, etc.) pouvant rendre leur utilisation potentiellement problématique.

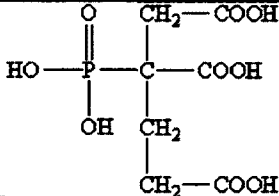
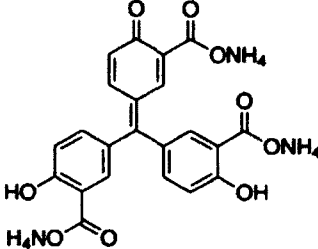
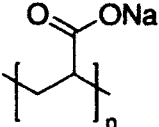
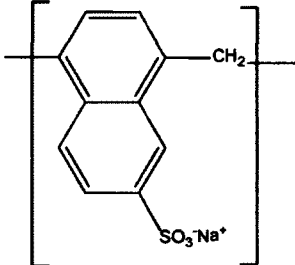
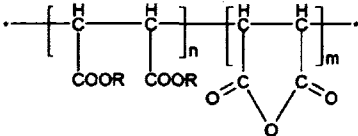
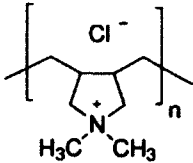
Au final, la réelle utilité des dispersants sera évaluée une fois le revêtement appliqué et durci sur le bois. Il s'agit alors d'un processus assez long et complexe, mais qui sera facilité si l'on comprend mieux au départ le mode d'action des différents dispersants et l'influence des

paramètres physico-chimiques associés aux particules, aux milieux et aux dispersants eux-mêmes. Notre étude se veut une contribution dans cette démarche.

ANNEXE

Tableau 18. Lexique des dispersants utilisés

Dispersant	Structure	Poids moléculaire
Citrate de sodium		294
Gluconate de sodium		218
Dodecylbenzenesulfonate de sodium (DDBS)		348
Hexametaphosphate de sodium (HMP)		612
Tripolyphosphate de sodium (STPP)		368
Octylsulfonate de sodium		216
Octylsulfate de sodium		232
Desquest 2000		299

Desquest 7000		270
Aluminon		473
Polyacrylate de sodium (PAA)		2100 6000 20000 140000
Polynaphtalènesulfonate de sodium (PNS)		3000-6000
Polymaléate de sodium		-
Chlorure de polydiallylammonium		100000

BIBLIOGRAPHIE

1. Freedonia Group, Étude #1902, www.freedoniagroup.com, 2005.
2. Freedonia Group, Étude #2509, www.freedoniagroup.com, 2009.
3. F.J. Gammel, D.P. Jonke, O. Rohr, Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings, Kluwer Academic Publishers, 2004, Chap. 26
4. J. Hajas, P. Lenz, K. Schulte, Proc. RadTech Europe Conference and Exhibition, Barcelona, Octobre 2005.
5. D.K. Hwang et al., Journal of Sol-Gel Science and Technology, **26**, 783, 2003.
6. M.V. Cristea, B. Riedl, P. Blanchet, Progres in Organic Coating, **69**, 432, 2010.
7. C. Sow, B. Riedl, P. Blanchet, Journal of Coating Technology Research, **8** (2), 211, 2011.
8. Environnement Canada, Règlement limitant la concentration en composés organiques volatils des revêtements architecturaux, En14-22/2010E, 2010
9. C. Sow, B. Riedl, P. Blanchet, Poster, UV Waterborne Nanocomposite Coating For Indoor Applications.
10. C. Sow, B. Riedl, P. Blanchet, Progress in Organic Coatings, **67**, 2010.
11. J. Bieleman, Additives for Coatings, Wiley-VCH, 2000, chap. 1-2-4.
12. Lyklema, J. Fundamentals of Interface and Colloid Science. Elsevier, 2005.
13. R.J. Hunter, Introduction to Modern Colloid Science, 1^{ère} édition, 1993, chap. 1-2-3-7-9.
14. R.M. Pashley, M.E. Karaman. Applied Colloid and Surface Chemistry. s.l. : John Wiley & Son, Ltd., 2004.
15. W.M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92nd edition, 2001.
16. J.P. Jolivet, Metal Oxide Chemistry and Synthesis, John Wiley & Sons, 3^{ème} édition, 1994, chap. 8-9.
17. A.R. Studart, E. Amstad, L.J. Gauckler, Langmuir, **23** (3), 1081, 2007.
18. Malvern Instruments, DLVO Theory, 2011.
19. K. Hielscher, American Composites Manufacturers Association Conference, February, 2011.
20. Colloidal Dynamics, Fiche technique ZetaProbe, Février 2010.

21. V. Amandola, M. Moneghetti, *Journal of Physical Chemistry*, **113**, 4277, 2009.
22. Malvern Instruments, DLS Technical Note, MRK656-01.
23. S.W. Provencher, *Computer Physics Communications*, **27**, 229, 1982.